МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

С.В. Матренин, Б.Б. Овечкин

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В МАШИНОСТРОЕНИИ

Допущено УМО высших учебных заведений РФ по образованию в области материаловедения, технологии материалов и покрытий в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки бакалавров и магистров 150600 «Материаловедение и технология новых материалов»

Издательство
Томского политехнического университета
2010

УДК 620.18(075.8)
ББК 34.43я73
М34

Матренин С.В.

М34 Наноструктурные материалы в машиностроении: учебное пособие / С.В. Матренин, Б.Б. Овечкин; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 186 с.

ISBN 978-5-98298-698-6

В пособии особое внимание уделено структуре, свойствам, технологии и применению основных видов наноструктурных материалов конструкционного и функционального назначения. Освещены общие вопросы физики и химии нанопорошков и наноматериалов. Рассмотрены также некоторые виды слоистых наноматериалов и наноструктурированных покрытий. Представлены данные исследований в области кластеров, нанотрубок и наноустройств.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 150600 «Материаловедение и технология новых материалов», магистерской программе 150614 «Материаловедение и технологии наноматериалов и покрытий».

УДК 620.18(075.8)
ББК 34.43я73

Рецензенты

Доктор физико-математических наук, профессор ТГУ
С.Н. Кульков

Кандидат технических наук
старший научный сотрудник
Института физики прочности и материаловедения СО РАН
А.Г. Мельников

ISBN 978-5-98298-698-6

© ГОУ ВПО НИ ТПУ, 2010
© Матренин С.В., Овечкин Б.Б., 2010
© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ 7
   1.1. Наноматериалы, их классификация 10

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ 16
   2.1. Методы получения нанопорошков 20
   2.2. Свойства нанопорошков 43
   2.3. Методы получения объемных наноматериалов 51
      2.3.1. Порошковая металлургия (компактирование) 52
      2.3.2. Интенсивная пластическая деформация 86
      2.3.3. Кристаллизация объемно-аморфизирующихся сплавов 95
      2.3.4. Нанокомпозиты на основе пористых матриц 97

3. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ 107
   3.1. Электронное строение и структура 111
   3.2. Фазовые равновесия и термодинамика 121
   3.3. Механические свойства наноматериалов 125
   3.4. Теплофизические свойства наноматериалов 132
   3.5. Электрические свойства наноматериалов 135
   3.6. Магнитные свойства наноматериалов 140
   3.7. Диффузионные свойства 145
   3.8. Применение наноматериалов 148

4. ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ 150
   4.1. Явления пространственно-временной самоорганизации на поверхности монокристаллов металлов 150
   4.2. Методы получения наноструктурных слоев 154

5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ 164

6. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОУСТРОЙСТВА НА ИХ ОСНОВЕ 169

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 181

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 184

ВВЕДЕНИЕ

Приставка «нано» (от греч. «nannos» – карлик, множитель этой приставки – 10^{-9} м) прочно вошла в современный научно-технический лексикон, обусловив широкое распространение в научно-технической литературе терминов: «наноматериалы», «наноэлектроника», «нанотехнология», «нанокерамика» и др. В фокусе нанотехнологий, родившихся на стыке естественных наук, электронной и компьютерной техники и получивших особенно интенсивное развитие в последние 15–20 лет, – так называемые нанообъекты размером приблизительно от 1 до 100 нм. К нанообъектам относят как нуль-, так одно- и двумерные структуры. Если посредством определенных технологий нанообъекты (наночастицы) могут быть собраны в объемный макрообъект, либо они формируются внутри него, то говорят о создании объемных наноструктурных и/или наноструктурированных материалов. Подобные материалы могут быть получены различными методами, такими как компактирование нанопорошков, интенсивная пластическая деформация материалов, кристаллизация аморфных сплавов и др.

Нанотехнологии обуславливают промышленную революцию, следующую за происходящей сегодня информационной революцией. Многие специалисты уверены, что в ближайшие десятилетия именно развитие нанотехнологий станет основой грядущей промышленной революции. Нанотехнологии позволят осуществить манипуляции с веществом на уровне точности нанометра, что означает возможность управления процессами в атомарном и молекулярном масштабе. На этом масштабном уровне стираются границы не только между естественными науками, но и между их прикладными или смежными разделами, такими как материаловедение, механика, электроника, генетика, нейробиология и т. д.

Нанотехнологии объединяют самые разные науки и, по своей сути, относятся к междисциплинарным исследованиям. Возможность управления различными характеристиками вещества на нанометровом уровне подводит ученых к необычным сочетаниям миниатюрных ком-

понентов и их использованию даже для имитации некоторых молекулярных процессов, напоминающих жизнедеятельность микробиологических объектов. Развитие нанотехнологий обещает огромные перспективы, прежде всего, в технике.

Проблема получения объемных сверхмелкозернистых материалов и тонкодисперсных порошков металлов, сплавов и соединений, предназначенных для различных областей техники, давно обсуждается в литературе. Объемные сверхмелкозернистые материалы можно получать непосредственно из объемных крупнозернистых и аморфных материалов или же методами порошковой технологии (включая компактирование (прессование) и спекание) из тонкодисперсных порошков.

В последние десятилетия интерес к методам получения сверхмелкозернистых объемных и дисперсных материалов существенно вырос, так как обнаружилось (в первую очередь, на металлах), что уменьшение размера структурных элементов – частиц, кристаллов, зерен – ниже некоторой пороговой величины может приводить к заметному изменению их свойств. Такие эффекты появляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зерен менее 100 нм. Изучение свойств сверхмелкозернистых материалов требует учета не только их состава и структуры, но и дисперсности.

Переход от свойств изолированных наночастиц к свойствам объемных (массивных) кристаллических веществ в течение многих десятилетий оставался белым пятном, так как отсутствовало промежуточное звено – компактное твердое тело с зернами нанометрового размера. Поэтому научный интерес к наноматериалам в дисперсном или компактном виде связан с ожиданием возможного влияния размера частиц порошка и зерен объемного материала или покрытия на свойства материала. Эти размеры соизмеримы с характерным масштабом того или иного физического явления (длина пробега электронов, длина волны упругих колебаний, размер магнитного домена и др.) и позволяют оценивать уникально большой вклад поверхностной энергии в суммарную свободную энергию частицы.

Малый размер зерен обусловливает большую развитость и протяженность межзеренных границ, которые при размере зерна от 100 до 10 нм содержат от 10 до 50 % атомов нанокристаллического твердого тела. Это, в свою очередь, определяет комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества за счет увеличения доли вклада поверхности в общие свойства системы. В результате нанокристаллические ма-

териалы по свойствам существенно отличаются от обычных поликристаллов, а уменьшение размера зерна рассматривается как эффективный метод изменения свойств материалов.

Имеются убедительные доказательства существенного влияния дисперсности вещества на характер протекания физических и химических процессов, физические и механические свойства материалов. Например, наноматериалы отличаются исключительно высокой диффузионной подвижностью атомов, на пять–шесть порядков превосходящей диффузию в обычных поликристаллических материалах.

Однако наноматериалы как метастабильные твердые тела в настоящее время не имеют общего теоретического описания, касающегося термодинамики, наноструктуры, строения межзеренных границ и их атомной плотности, нанопор и их влияния на свойства. Тем более, что практика создания наноматериалов находится в самом начале своего развития.

Отличие свойств малых частиц от свойств массивного материала известно уже достаточно давно и используется в разных областях техники. Примерами могут служить широко применяемые аэрозоли, красящие пигменты, получение цветных стекол благодаря окрашиванию их коллоидными частицами металлов.

Суспензии металлических наночастиц (обычно железа или его сплавов), размером от 30 нм до 1–2 мкм, используются как присадки к моторным маслам для восстановления изношенных деталей автомобильных и других двигателей непосредственно в процессе работы.

Малые частицы и наноразмерные элементы используются для производства различных авиационных материалов. Например, в авиации применяются радиопоглащающие керамические материалы, в матрице которых беспорядочно распределены тонкодисперсные металлические частицы. Нитевидные монокристаллы (усы) и поликристаллы (волокна) обладают очень высокой прочностью, например усы графита имеют прочность ~24,5 ГПа, или в 10 раз выше, чем прочность стальной проволоки. Благодаря этому, они используются в качестве наполнителя легких композиционных материалов аэрокосмического применения. Углеродные волокна и усы графита достаточно толстые (около 1–10 мкм) и не являются наноматериалами, но их получение и применение было первым шагом на пути к созданию углеродных наноматериалов.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Между макроуровнем материала, описываемым континуальными теориями сплошной среды, и атомным уровнем, подчиняющимся законам квантовой механики, находится промежуточный наноструктурный уровень данного материала. Нанотехнологии позволяют конструировать (собирать) материалы или изделия из атомов и молекул – так называемая *самосборка* по принципу «снизу вверх» (вместо получения деталей из заготовки путем отделения ненужных частей в процессе обработки сверху вниз). Под термином «нанотехнология» понимают методы создания материалов с нанометровыми размерами структурных составляющих и объектов, имеющих нанометровые размеры. Посредством нанотехнологий вещество переводится в нанокристаллическое или наноструктурированное состояние, в котором характерные геометрические размеры структурных элементов соизмеримы с тем или иным характерным масштабом физического явления, что приводит к качественному изменению свойств вещества.

Нобелевский лауреат Р. Фейнман в 1959 г. в лекции впервые отметил значение малоразмерных объектов для создания материалов по принципу «снизу вверх»: «Внизу полно места: приглашение войти в новый мир физики». Эта лекция акцентировала внимание на важности работ в области сжатия информации, создания миниатюрных компьютеров, дизайна материалов и устройств методами молекулярной архитектуры с учетом особенностей биологических объектов. На химический синтез возлагались большие надежды, причем отмечалось, что законы физики не запрещают конструирование материалов на атомно-молекулярном уровне.

Термин «нанотехнология» впервые использован в 1974 г. японским ученым Н. Танигучи применительно к обработке с высокой точностью хрупких материалов. В 1981 г. немецкий ученый Г. Глейтер упомянул о возможности создания материалов с размерами зерен менее 100 нм, которые должны будут обладать уникальными свойствами.

Некоторые идеи Р. Фейнмана были развиты Э. Дрекслером (Массачусетский технологический институт, США). В 1986 г. выходит его книга «Машины созидания: пришествие эры нанотехнологии». Основываясь на биологических моделях, автор ввел представления о молекулярных робототехнических машинах. В противовес традиционному технологическому подходу «сверху вниз» (типичный пример – измельчение) применительно к миниатюризации интегральных схем было обращено внимание на стратегию «снизу вверх» (имеется в виду атомная и молекулярная сборка, о чем ранее упоминал Р. Фейнман).

В 1990 г. в компании IBM с помощью сканирующего туннельного микроскопа была сложена аббревиатура IBM из 35 атомов ксенона на плоскости (110) никелевого монокристалла, что блестяще подтвердило реальность идеи атомной архитектуры и продемонстрировало возможности нанотехнологии.

Параллельно развивались и концепции наноматериалов. Впервые они были сформулированы применительно к металлическим материалам Г. Глейтером (1981 г.). Им же был введен термин «нанокристаллические материалы». Позже стали использоваться такие термины, как «наноструктурные», «нанофазные», «нанокомпозитные» и т. д. Главная роль, согласно этой концепции, была отведена поверхностям раздела (границам зерен) как фактору, позволяющему существенно изменить свойства твердых тел путем модификации структуры и электронного строения, а также за счет легирования химическими элементами независимо от размеров их атомов и типа химической связи. Г. Глейтером был также предложен метод получения наноматериалов, заключающийся в сочетании изготовления ультрадисперсных порошков путем испарения-конденсации с их последующей *in situ* вакуумной консолидацией при высоких давлениях, что обеспечивало получение дискообразных образцов диаметром до 10–20 мм и толщиной до 0,1–0,5 мм. Метод Г. Глейтера был взят на вооружение во многих странах, и разнообразная информация о свойствах наноматериалов стала накапливаться лавинообразно.

В нашей стране одна из первых работ в этом направлении была опубликована в 1983 г., т. е. практически одновременно с работами Г. Глейтера. Используя метод высоких давлений для консолидации ультрадисперсных порошков никеля при умеренных температурах, коллективу под руководством В.Н. Лаповка и Л.И. Трусова удалось получить нанокристаллические образцы, твердость которых более чем в два раза превосходила твердость обычного поликристаллического никеля.

Следует отметить, что изучение малоразмерных объектов (порошков, коллоидов, катализаторов, цеолитов, пигментов, пленок, кластеров и др.) и квантовых размерных явлений началось задолго до «нанобума». Более того, археологические находки свидетельствуют о существовании рецептур приготовления коллоидных систем еще в античном мире. «Китайские чернила», например, появились более четырех тысяч лет назад в Древнем Египте, а возраст биологических нанообъектов может исчисляться с момента возникновения жизни на Земле.

Научные исследования нанообъектов начинаются в XIX в., когда М. Фарадей (1856–1857 гг.) получает и исследует свойства коллоидных растворов высокодисперсного золота и тонких пленок на его основе. Отмеченное М. Фарадеем изменение цвета в зависимости от размера частиц – едва ли не первый пример исследования размерных эффектов в нанообъектах.

Широкий интерес, который проявляется к нанотехнологиям и наноматериалам в последнее время, обусловлен, по крайней мере, тремя обстоятельствами.

Во-первых, методы нанотехнологии позволяют получить принципиально новые устройства и материалы с характеристиками, значительно превосходящими их современный уровень, что весьма важно для интенсивного развития многих областей техники, биотехнологии, медицины, охраны окружающей среды, обороны и т. д.

Во-вторых, нанотехнология оказалась весьма широким междисциплинарным направлением, объединяющим специалистов в области физики, химии, материаловедения, биологии, медицины, технологии, наук о Земле, компьютерной техники, экономики, социологии и др.

Наконец, в-третьих, решение проблем нанотехнологии выявило много пробелов как в фундаментальных, так и в технологических знаниях, что опять-таки способствовало концентрации внимания научно-инженерного сообщества в этом направлении.

Во многих странах (Россия, США, Объединенная Европа, Япония, Китай и др.) приняты национальные программы, предусматривающие интенсивное развитие нанотехнологических исследований и разработок. Большое внимание уделяется и подготовке кадров.

Приоритетные направления нанотехнологии, разрабатывающие новые перспективные методы, материалы и устройства:

- молекулярный дизайн материалов и веществ с заданными свойствами, значительно превосходящими свойства их современных аналогов;

- нанопроцессоры с низким уровнем энергопотребления и существенно более высокой производительностью;
- небольшие по размеру запоминающие устройства с огромным (мультитерабитным) объемом памяти;
- новые лекарственные препараты и методы их введения в организм (проблемы сверхмалых доз и их адресной доставки);
- новые методы мониторинга окружающей среды и организма человека с использованием наносенсоров.

Оборот мирового рынка продукции нанотехнологии в 2002 г. составлял около 300 млрд долл. По прогнозам, через 10–15 лет ежегодный рынок продукции нанотехнологии составит около 1 трлн долл., включая 340 млрд долл. в сфере новых материалов, которые не могут быть получены традиционными методами; 300 млрд долл. – в области полупроводниковой промышленности; 180 млрд долл. – в области фармацевтики; 100 млрд долл. – для катализаторов в нефтехимической промышленности; 100 млрд долл. – в области охраны окружающей среды и сохранения энергетических ресурсов; 70 млрд долл. – в области транспорта.

1.1. Наноматериалы, их классификация

Наука о свойствах и закономерностях поведения частиц размером более 100 нм и их консолидации вполне сформировалась. Область нанометрового масштаба (размер частиц примерно от 1 до 100 атомных диаметров), которая в значительной степени и определяет свойства материалов, является предметом исследования порошковой металлургии нанокристаллических материалов.

Существует несколько классификаций наноматериалов. В соответствии с *физической классификацией* для наноматериалов наибольший размер одного из структурных фрагментов меньше либо равен размеру, характерному для физического явления, например для прочностных свойств – размер бездефектного кристалла, для магнитных – размер однодоменного кристалла, для электропроводности – длина свободного пробега электронов.

По физической классификации наноматериалов предельные значения размеров структурных элементов для разных свойств и материалов не одинаковы. Для наноматериалов наблюдаются качественно новые эффекты, необычные свойства и процессы, обусловленные проявлением квантовых свойств вещества. Размерное квантование и дру-

гие эффекты проявляются для наноматериалов, размеры структурных элементов которых сравнимы с длинами дебройлевских волн электронов, фононов или экситонов.

Наиболее простое определение наноструктурных материалов связано с геометрическими размерами их структуры (рис. 1).

Материалы с характерным размером микроструктуры от 1 до 100 нм называются *наноструктурными* (нанофазными, нанокристаллическими) материалами или *супрамолекулярными твердыми телами*.

Следует добавить, что разориентировка между структурными элементами в наноматериалах должна быть высокоугловой, т. е. имеет место зеренная структура с большеугловыми границами. В противном случае полигонизованную структуру с малоугловыми границами субзерен часто следовало бы считать также нанокристаллической.

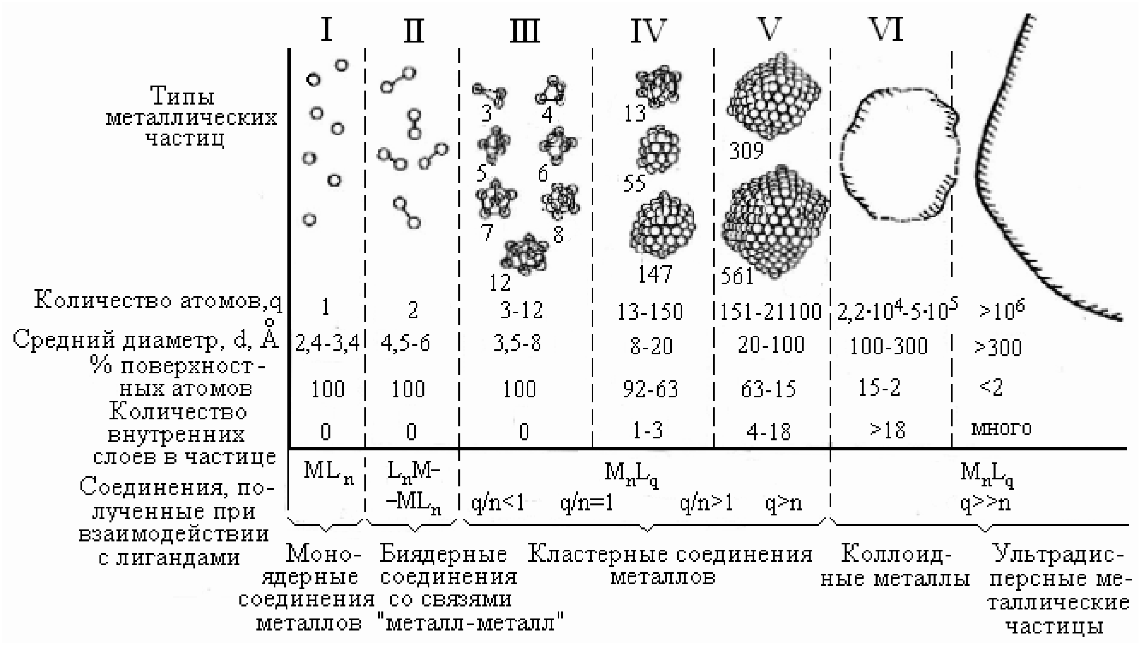


Рис. 1. Шкала размеров металлических структур

Таким образом, исходя в основном из геометрических признаков, наноструктурными материалами следует считать материалы со структурными элементами, имеющими высокоугловые границы и размер зерен менее 100 нм, хотя бы в одном измерении.

Г. Глейтер предложил разделить наноматериалы на три категории. *Первая категория* включает материалы в виде наноразмерных частиц, тонких волокон и пленок, которые изолированы, нанесены на подложку или внедрены в матрицу. Материалы этой категории, полученные методами осаждения и конденсации, аэрозольными методами, используются, например, в полупроводниковой технике и как катализаторы.

Вторая категория включает материалы, в которых наноструктура ограничивается тонким поверхностным слоем массивного материала. Для получения такого слоя используются разные методы, например ионная имплантация и лазерная обработка. Такие свойства поверхности, как коррозионная стойкость, твердость и износостойкость, значительно улучшаются за счет создания в них наноструктуры.

Третья категория включает массивные материалы с наноструктурой, которые можно разделить, в свою очередь, на два класса.

В первый входят материалы, атомная структура и/или химический состав которых меняются по объему материала на атомном уровне. К таким материалам относятся: стекла, гели, пересыщенные твердые растворы или имплантированные материалы (полученные, например, бомбардировкой ионами). Наиболее часто их получают охлаждением (закалкой) высокотемпературной равновесной структуры до низкой температуры, при которой структура далека от равновесия.

Наноматериалы второго класса состоят из наноразмерных блоков (кристаллитов), которые могут различаться атомной структурой, кристаллографической ориентацией, химическим составом, и областей между соседними блоками (границы зерен). Таким образом, эти материалы являются структурно-неоднородными в отличие от материалов первого класса – структурно-однородных.

По химическому составу, атомной структуре, форме и размерам кристаллиты, как и границы раздела, могут различаться, и это различие оказывает значительное влияние на свойства наноструктурных материалов в целом. Возможная классификация наноструктурных материалов *по химическому составу и форме кристаллитов* приведена на рис. 2. По форме кристаллитов наноструктурные материалы делятся на слоистые, волокнистые и равноосные, для которых толщина слоя, диаметр волокна или зерна меньше некоторого значения, например 100 нм.

По химическому составу кристаллитов можно выделить четыре группы наноструктурных материалов. К наиболее простому варианту с одинаковым химическим составом кристаллитов и границ раздела относятся, например, слоистые поликристаллические полимеры или чистые металлы с нанокристаллической равноосной структурой первой группы. Вторую группу представляют наноструктурные материалы с кристаллитами, имеющими разный химический состав, например многослойные структуры. В материалах третьей группы различается химический состав зерен и границ раздела. Материалы, в которых наноразмерные выделения (слои, волокна или равноосные кристаллиты)

диспергированы в матрице другого химического состава, образуют четвертую группу. В эту группу входят дисперсно-упрочненные сплавы.

Согласно геометрической классификации Р. Зигеля (рис. 3), можно выделить нанодисперсии (атомные кластеры и наночастицы), многослойные наноматериалы, наноструктурные покрытия и объемные наноструктурные материалы.

Нанодисперсии состоят из однородной среды диспергирования (вакуум, газ, жидкость или твердое тело) и наноразмерных включений, распределенных в этой среде и изолированных одно от другого. Расстояние между включениями может составлять от десятков нанометров до долей нанометров (для нанопорошков). *Наночастица* – это нульмерный нанообъект, все характерные линейные размеры которого менее 100 нм.

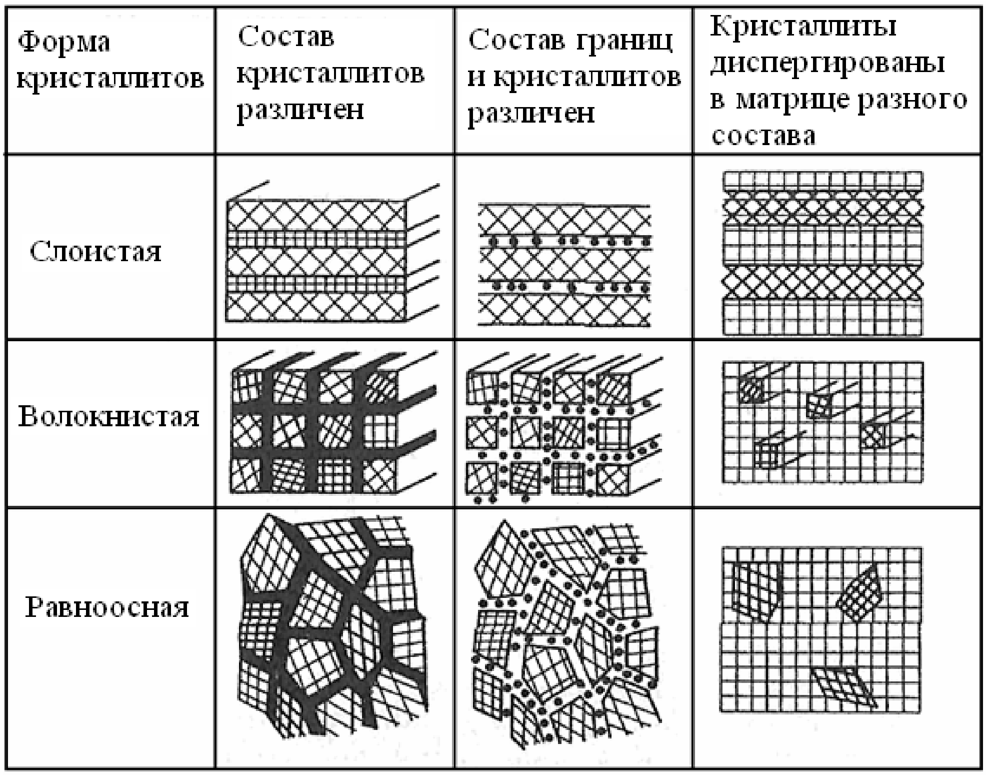


Рис. 2. Схема классификации наноматериалов по структуре и химическому составу

Термин «атомный кластер» применяют для обозначения наночастиц, имеющих размеры менее 1 нм. Для *наностержней* и *нанопроволок* (одномерных нанообъектов) один из размеров на порядок превышает два других размера, находящихся в нанометровом диапазоне. К двумерным нанообъектам относят *планарные структуры* – нанодиски, тонко-

пленочные структуры, слои частиц и др., для которых два размера на порядок и более превышают третий размер, лежащий в нанодиапазоне.

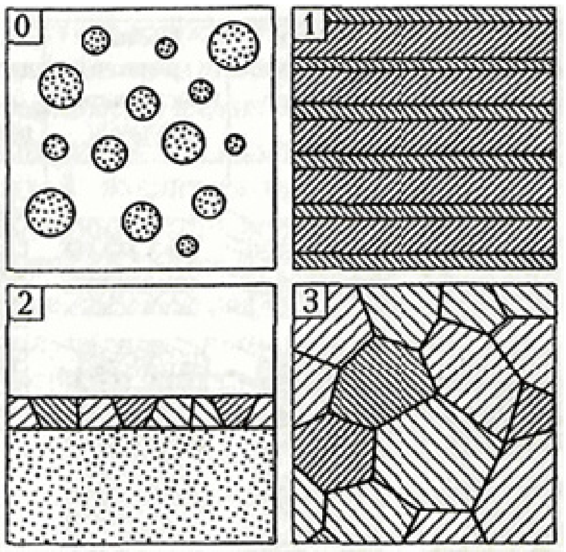


Рис. 3. Классификация наноматериалов, по Р. Зигелю:
0 — атомные кластеры и наночастицы; 1 — многослойный материал;
2 — наноструктурное покрытие; 3 — объемные наноструктурные материалы

Малые атомные агрегации (кластеры) являются промежуточным звеном между изолированными атомами и молекулами, с одной стороны, и массивным (объёмным) твёрдым телом, с другой стороны. Переход от дискретного электронного энергетического спектра, свойственного отдельным атомам и молекулам, к зонному электронному энергетическому спектру, характерному для твёрдого тела, происходит через кластеры.

Отличительной чертой кластеров является немонотонная зависимость свойств от количества атомов в кластере. В нанокристаллических дисперсных и объёмных материалах такая зависимость свойств отсутствует, но появляется зависимость свойств от размера частиц (зёрен, кристаллитов). Кластер представляет собой группу из небольшого (счётного) и, в общем случае, переменного числа взаимодействующих атомов (ионов, молекул). Ясно, что минимальное число атомов в кластере равно двум. Верхней границе кластера соответствует такое число атомов, когда добавление ещё одного атома уже не меняет свойства кластера, так как переход количественных изменений в качественные уже закончился. Положение верхней границы кластера неоднозначно, но, с химической точки зрения, большая часть изменений заканчивается, когда число атомов в группе не превышает 1–2 тысячи. Верхнюю

границу размеров кластера можно рассматривать как границу между кластером и изолированной наночастицей.

Научными основами, обеспечивающими развитие наукоемких отраслей экономики, являются свойства наноматериалов, обусловленные влиянием поверхности границ раздела и проявлением квантово-размерных, синергетических и так называемых гигантских эффектов. Чем меньше размер структурного фрагмента материала (размер частицы, диаметр волокна, толщина слоя, размер зерна поликристалла) и ниже его температура, тем сильнее проявляются квантовые свойства этого материала. Заметные изменения свойств наноматериалов наблюдаются при размерах структурных фрагментов менее 100 нм. Для одного и того же материала этот критический размер для разных свойств (механических, электромагнитных, механических, оптических и др.) не одинаков. Например, частица никеля становится бездислокационной (механические свойства) при диаметре 140 нм и однодоменной (магнитные свойства) при диаметре 60 нм.

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Значительный интерес к объемным нанокристаллическим материалам обусловлен тем, что конструкционные и функциональные свойства этих материалов сильно отличаются от свойств их крупнозернистых аналогов. Нанокристаллические материалы получают в основном методами порошковой металлургии, кристаллизацией из аморфного состояния и интенсивной пластической деформацией. Особенности структуры нанокристаллических материалов (размер зерен, значительная доля границ раздела и их состояние, пористость и другие дефекты структуры) определяются методами их получения и существенно влияют на конечные свойства. С уменьшением размера зерна повышается прочность с сохранением пластичности, проявляется эффект низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности, наблюдается изменение физических свойств.

В настоящее время становится возможным формировать наноструктуры, которые позволяют существенно (в несколько раз, а в ряде случаев на порядок и более) улучшить свойства материалов. Этим, в свою очередь, обеспечивается возможность создания принципиально новых устройств, конструкций и приборов с такими характеристиками эксплуатационных свойств, которые не достигаются при использовании традиционных материалов.

Например, повышение конструкционной прочности и износостойкости материалов при сохранении достаточной пластичности позволит увеличить надежность и долговечность инструмента, деталей, машин и конструкций, уменьшить расход металла на их изготовление, увеличить полезную грузоподъемность разного вида транспорта и скорость движения машин, уменьшить расход топлива, а следовательно, загрязнение окружающей среды. Использование наноматериалов с повышенными физико-механическими свойствами имеет существенное значение при создании ряда новых изделий для нужд космической техники и медицинского оборудования. Титановые наноматериалы и никелид титана являются весьма перспективными для применения в медицине вследствие их полной биосовместимости с живой тканью человеческого организма.

Для получения *объемных нанокристаллических материалов* используют ряд методов, которые по основному физическому процессу можно разделить на четыре группы:

- компактирование нанопорошков (метод порошковой металлургии);
- кристаллизация из аморфного состояния;
- интенсивная пластическая деформация;
- формирование высокопористых структур (слоистые гидроксиды, мезопористые молекулярные сита и др.).

Слоистые наноматериалы получают методами физического и химического осаждения из газовой фазы, электроосаждения, многократной прокатки и др.

Полученный методом физического осаждения многослойный наноламинат Mo-W толщиной 50 мкм состоит из слоев молибдена и вольфрама толщиной 4 нм. Твердость и предел прочности этого материала в 15 раз превышают аналогичные характеристики сплава соответствующего состава.

Для получения *наноструктурных покрытий* также используют разные методы: плазменное нанесение покрытий, физическое осаждение из газовой фазы, магнетронное напыление, химическое осаждение из газовой фазы, электролитическое осаждение и др.

Новые проблемы и задачи создания материалов с заданными физико-химическими и механическими свойствами успешно решаются методами порошковой металлургии, впервые предложенными П.Г. Соболевским в 1827 г. Он осуществил метод переработки губчатой платины в плотные ковкие заготовки путем ее прессования в нагретом состоянии. В современной порошковой металлургии этот способ получил название горячего прессования. К важным преимуществам порошковой металлургии относится возможность создания композиционных материалов с особыми свойствами и безотходность производства.

Наиболее распространенными являются традиционные методы порошковой технологии, т. е. различные виды прессования и спекания, модифицированные применительно к нанопорошкам. Модификация сводится к выбору оптимальных параметров компактирования и спекания нанопорошков. Такими параметрами являются давление прессования и способы его приложения, температурный режим спекания, среда и скорость проведения процесса. Компактирование нанопорошков можно проводить холодным статическим прессованием с односторонним или двухсторонним приложением давления; горячим аксиальным

прессованием; холодным или горячим изостатическим прессованием в гидро- или газостатах; формованием литьем из коллоидных гелей с последующим спеканием; магнитно-импульсным, ударным и взрывным прессованием; ультразвуковым прессованием.

К порошковой технологии можно отнести также предложенный немецким профессором Г. Глейтером метод вакуумного компактирования наночастиц, полученных конденсацией из газовой фазы.

Основная трудность, возникающая при использовании порошковых технологий для получении беспористых (или с минимальной пористостью) изделий из нанопорошков, связана с интенсивной рекристаллизацией и остаточной пористостью. Сокращая продолжительность воздействия высокой температуры, можно уменьшить рекристаллизацию и рост зёрен при спекании. Использование высокого статического или динамического давления для прессовании нанопорошков при комнатной или высокой температуре позволяет уменьшить остаточную пористость и увеличить относительную плотность получаемых материалов. Порошковая технология применима к химическим элементам, соединениям и сплавам.

Нанесение плёнок и покрытий позволяет получать беспористые материалы толщиной не более нескольких микрометров. Пленки как наноструктурные материалы универсальны по составу, а размер кристаллитов в них может меняться в широком интервале, включая аморфное состояние и многослойные структуры (сверхрешетки). Это обеспечивает большие возможности для применения плёнок в инструментальной промышленности и электронной технике. Действительно, несмотря на малую толщину, покрытия существенно повышают механические свойства изделий.

Беспористые наноструктурированные материалы можно получить также кристаллизацией из аморфного состояния, но этот метод пригоден только для сплавов, которые можно закалить из расплава в аморфное состояние. Кристаллизацию аморфных сплавов проводят при обычном и высоком давлении, совмещая с деформационной обработкой.

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) позволяет получать беспористые металлы и сплавы с размером зерна около 100 нм. Она применима, в основном, к пластически деформируемым материалам.

Формирование наноструктуры в нестехиометрических соединениях типа карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов и в твёрдых растворах замещения возможно с помощью атомного упорядочения. Этот метод применим, если превращение *беспорядок-порядок* является фазовым переходом первого рода и сопровождается скачкообразным изменением объема.

Размер зерен, морфология и текстура объемных наноматериалов могут меняться в зависимости от соответствующих технологических параметров процесса получения (табл. 1).

Таблица 1

Методы получения объемных нанокристаллических материалов

Метод	Основные физические процессы	Получаемые материалы
Компактирование нанопорошков	Прессование и спекание; спекание под давлением	Металлические, керамика, керметы, композиционные, полимеры
Кристаллизация аморфных сплавов	Кристаллизация аморфных сплавов; консолидация аморфных порошков с последующей кристаллизацией	Аморфизирующиеся металлические
Интенсивная пластическая деформация	Равноканальное угловое прессование; деформация кручением при высоких давлениях; всесторонняя ковка	Металлические
Формирование высокопористых структур	Слоистые гидроксиды; мезопористые молекулярные сита и др.	Композиционные, керамика, металлокерамика

Измеряемые механические свойства зависят от размеров используемых образцов. На примере монокристаллов олова экспериментально было доказано влияние размеров образцов на вид диаграмм растяжения. На рис. 4 представлены графики зависимости $\sigma_в$ образцов нитрида кремния от размеров образцов.

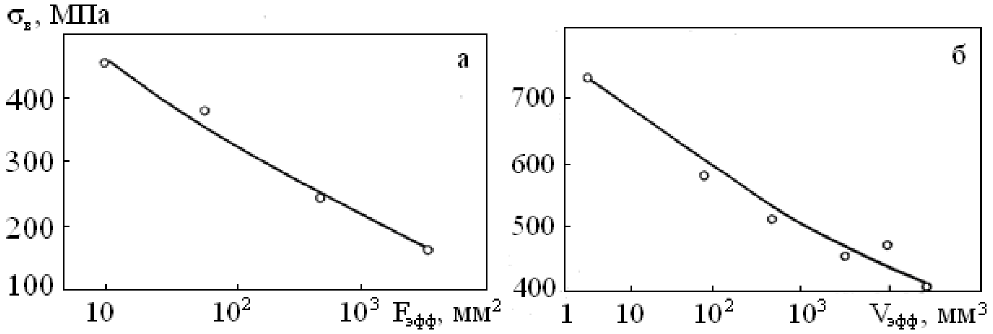


Рис. 4. Зависимости предела прочности нитрида кремния:

а) от эффективной площади поверхности образца; б) его эффективного объема

Видно, что с уменьшением размеров образцов прочность может возрасти в 2 раза.

2.1. Методы получения нанопорошков

За последние годы синтезировано множество разнообразных наночастиц и наноматериалов: фуллерены, нанотрубки, гигантские атомные кластеры и т. п. Состояние получаемых наноматериалов далеко от термодинамического равновесия из-за наличия развитой зернограничной и межфазной поверхностей раздела. Среди множества современных материалов все большее внимание привлекают порошковые объекты, исходным сырьем для получения которых являются порошки металлов и неметаллов.

Порошковая технология – это широкая область получения дисперсных тел, применяемых в разнообразных отраслях производства: порошковой металлургии, керамической промышленности, получении пищевых и лекарственных продуктов, удобрений, топлива, строительных материалов и др.

В последние годы проведено много исследований порошковых нанокристаллических материалов, представляющих собой макроскопические ансамбли частиц, размер которых менее 100 нм. Характеристики порошковых нанокристаллических материалов определяются как свойствами самих наночастиц, так и особенностями их взаимодействия. Разнообразием уникальных свойств НП и материалов на их основе обусловлены многообразные области их применения. В связи с этим разработка методов получения НП и материалов на их основе является актуальной задачей, имеющей научный и практический интерес.

Свойства НП с размером частиц от 1 до 100 нм во многом определяются физико-химическими условиями их синтеза. В связи с постоянным расширением областей применения НП необходимо изучать и развивать методы их получения.

К настоящему времени разработаны различные способы получения НП. Общим принципом этих методов является сочетание высокой скорости образования центров зарождения частиц с малой скоростью их роста. Основные требования к методам получения НП заключаются в возможности контроля и управления параметрами процесса, обеспечения узкого диапазона распределения частиц по размерам, воспроизводимого получения порошков контролируемых дисперсности, химического и фазового составов.

Применительно к изготовлению наноматериалов в качестве исходного сырья используют НП, частицы которых имеют размер не более 100 нм, а также более крупные порошки, структура которых под-

вергнута интенсивному измельчению и состоит из мелких кристаллитов с размером также не более 10 нм.

Последующие операции порошковой технологии (прессование, спекание, горячее прессование и т. п.) должны обеспечить получение изделий заданных форм и размеров с соответствующими структурами и свойствами. Совокупность этих операций часто называют *консолидацией*. Применительно к наноматериалам консолидация должна обеспечить, с одной стороны, практически полное уплотнение, т. е. отсутствие в структуре макро- и микропор, а с другой – сохранить наноструктуру, связанную с исходными размерами нанопорошка (т. е. размер зерен в спеченных материалах должен быть как можно меньшим и, во всяком случае, менее 100 нм).

Методы получения порошков для изготовления наноматериалов весьма разнообразны; их условно можно разделить на химические и физические. К числу последних относится конденсационный метод и электрический взрыв проволок.

Химические методы (плазмохимический, лазерный, электрохимический и др.), как правило, более универсальны и более производительны, но управление размерами, составом и формой частиц легче осуществляется при использовании физических методов, особенно конденсационных.

Конденсационный метод получения объемных наноструктурных материалов, получивший широкую известность, был предложен Г. Глейтером и его сотрудниками. Описанный в этих работах подход использует метод испарения и конденсации атомов для образования нанокристаллических частиц, осаждаемых на холодную поверхность вращающегося цилиндра. Испарение и конденсация проводятся в атмосфере разреженного инертного газа, обычно гелия. При одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера. Осажденный конденсат специальным скребком снимается с поверхности цилиндра и собирается в коллектор.

После откачки инертного газа в вакууме проводятся предварительное (под давлением примерно 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование НП. В результате получают диски диаметром 5–15, толщиной 0,2–3,0 мм и плотностью 70–90 % теоретической плотности соответствующего материала (обычно до 90–95 % – для нанокристаллических металлов и до 85 % – для нанокерамики). Полученные этим способом компактные наноматериалы, в зависимости от

условий испарения и конденсации, состоят из частиц со средним размером от нескольких до десятков нанометров.

Исключение контакта с окружающей средой при получении нанопорошка и его прессовании позволяет избежать загрязнения компактных нанокристаллических образцов, что весьма важно при изучении наноструктуры металлов и сплавов. Описанную аппаратуру применяют также для получения нанокристаллических оксидов и нитридов. В этом случае металл испаряется в кислородо- или азотсодержащую атмосферу.

Пористость компакта, полученного из НП, связана с наличием нанопор в тройных стыках кристаллитов. Уменьшение дисперсности порошков сопровождается заметным снижением их уплотняемости при прессовании с использованием одинакового давления. Понижение и более равномерное распределение пористости достигаются прессованием при такой повышенной температуре, которая еще не приводит к интенсивной рекристаллизации. Так, обычное спекание высокодисперсного порошка оксида циркония с размером частиц 40–60 нм при 1370 K в течение 10 с позволяет достичь относительной плотности 72 % при средней величине зерна в спеченном образце 300 нм. Горячим прессованием при этой же температуре и давлении 1,6 ГПа получают спеченный материал с относительной плотностью 87 % и средним размером зерна 130 нм.

Снижение температуры спекания до 1320 K и увеличение продолжительности спекания до 5 ч дали возможность получить компактный оксид циркония ZrO_2 с относительной плотностью более 90 % и средним размером зерна 85 нм. Горячим прессованием порошка нитрида титана (d ~ 80 нм) при 1743 K и давлении прессования 4 ГПа возможно получать компактные образцы с плотностью 98 % теоретической, однако (судя по дифракционным данным) после горячего прессования вследствие интенсивной рекристаллизации средний размер зерна был не менее 0,3 мкм.

Исследование показало, что самые плотные (с относительной плотностью 98 %) образцы нитрида титана получаются спеканием образцов, спрессованных из наиболее мелких НП (диаметром ~8–25 нм) с минимальной дисперсией размеров зерен.

В целом, для получения компактных нанокристаллических материалов, в особенности керамических, перспективно прессование с последующим спеканием НП. При реализации этого способа необходимо избегать укрупнения зерен на стадии спекания спрессованных образцов. Это возможно при высокой исходной плотности прессовок, когда

процессы спекания протекают достаточно быстро и при относительно низкой температуре менее $0{,}5T_{пл}$. Создание таких плотных образцов является серьезной проблемой, поскольку НП плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не приводят к достаточно высокой плотности.

Для компактирования НП может быть достаточно эффективен магнитно-импульсный метод. Метод магнитно-импульсного прессования позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Этот метод основан на концентрировании силового действия магнитного поля мощных импульсных токов и позволяет относительно просто управлять параметрами волны сжатия.

Механическое измельчение порошков. Основой механического измельчения является механическая обработка порошков или их смесей в мельницах. При этом происходят измельчение и пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос, а также осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне (механическое легирование). В результате механического воздействия в приконтактных областях твердого вещества происходит значительная пластическая деформация. Релаксация возникающих напряжений может происходить путем выделения тепла, образования новой поверхности, возникновения различных дефектов в кристаллах и возбуждения химических реакций в твердой фазе. Преимущественное направление релаксации зависит от свойств вещества, условий нагружения (мощности подведенной энергии, соотношения между давлением и сдвигом), размеров и формы частиц.

По мере увеличения мощности механического импульса и времени воздействия происходит постепенный переход от релаксации путем выделения тепла к релаксации, связанной с разрушением, диспергированием, пластической деформацией материала и появлением аморфных структур различной природы. Каналом релаксации поля напряжений может быть также химическая реакция, инициируемая разными механизмами, такими как прямое возбуждение и разрыв связи, которые могут реализоваться в вершине трещины, или локальный тепловой разогрев.

Механический размол является наиболее производительным способом получения большого количества НП различных материалов: металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики и композитов. В результате механического истирания и механического сплавления может быть

достигнута полная растворимость в твердом состоянии таких элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала.

При механическом размоле порошков деформация первоначально локализуется в полосах сдвига, содержащих большое число дислокаций с высокой плотностью. При достижении определенного уровня напряжений эти дислокации аннигилируют и рекомбинируют с малоугловыми границами, разделяющими отдельные зерна: уже на этом этапе размола образуются новые зерна диаметром 20—30 нм. Их количество растет по мере развития процесса. На следующем этапе обработки ориентация отдельных зерен относительно друг друга становится случайной вследствие проскальзывания по границам зерен.

Для размола и механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы (рис. 5). Средний размер получаемых нанокристаллов в порошках может составлять от 200 до 5—10 нм. За счет вращения измельчаемой шихты и шаров совмещаются ударное и истирающее воздействия. Для провоцирования разрушения измельчение часто проводится в условиях низких температур.

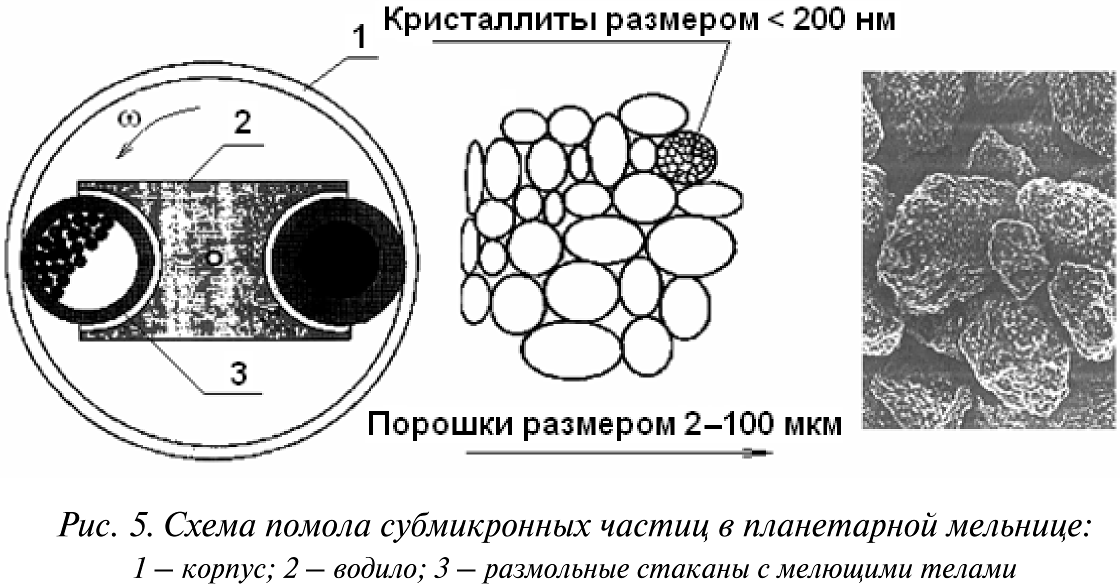


Рис. 5. Схема помола субмикронных частиц в планетарной мельнице:
1 — корпус; 2 — водило; 3 — размольные стаканы с мелющими телами

На эффективность измельчения оказывает влияние соотношение массы шаров и измельчаемой смеси, которое обычно поддерживается в интервале от 5:1 до 40:1. Во время размола материал подвергается высокоскоростной деформации большой степени. Высокий уровень внутренних напряжений создается из-за большой плотности внесенных во время деформации дислокаций, дисклинаций, вакансий и других де-

фектов кристаллической решетки. Дислокационные скопления претерпевают возврат и образуют ячеистую упорядоченную структуру, а деформационные субструктуры могут преобразовываться по мере увеличения степени накопленной деформации в новые большеугловые границы зерен. Несмотря на более интенсивный возврат структуры, протекающий при больших временах обработки, уровень внутренних остаточных напряжений остается высоким.

Примерно через 10 часов размола средний размер зерен выходит на насыщение, и дальнейшее воздействие не приводит к еще большему измельчению структуры. Это время является критическим и для внутренних упругих напряжений, которые начинают уменьшаться после 10 ч.

Снижение внутренних упругих напряжений при продолжении процесса размола объясняется тем, что при уменьшении среднего размера зерна в нанокристаллическую область (<10 нм) требуется слишком высокий уровень внешних воздействий для генерации новых дислокаций, и дислокационные скопления могут состоять лишь из 2–3 дислокаций. Исходя из этого, Гаффетом произведена оценка минимально возможного размера зерна:

$$d_{кр} = 3Gb/(1 - \nu)H, \quad (1)$$

где G – модуль сдвига; ν – коэффициент Пуассона; b – вектор Бюргерса; H – твердость материала.

Это выражение определяет такой критический уровень накопленных во время деформации напряжений, при достижении которого уже невозможно получить дислокационное скопление, состоящее из 2 дислокаций. Данная модель предполагает, что чем труднее идет процесс возврата в материале, тем сильнее можно измельчить микроструктуру. Это подтверждается экспериментально тем фактом, что материалы с более высокой температурой плавления (и соответственно с более высокой температурой начала возврата структуры) измельчаются сильнее. Любые способы задержки процесса возврата в структуре (многофазные материалы, композиты и т. д.) приводят к меньшему размеру зерна при измельчении при шаровом размоле.

Левитационно-струйный метод. Важной особенностью левитационно-струйного метода *(flowing gas evaporation technique)* является испарение металла в потоке инертного газа, например из непрерывно подпитываемой и разогреваемой высокочастотным электромагнитным полем жидкой металлической капли. С увеличением скорости потока газа средний размер частиц уменьшается от 500 до 10 нм, при этом ра-

спределение частиц по размеру сужается. Были получены НП марганца с размером частиц (ромбической формы) от 20 до 300 нм, сурьмы – с аморфной структурой и средним размером частиц 20 нм и другие НП. Важной особенностью этого метода является испарение металла.

Метод электрического взрыва проводников. Материал проволочки при прохождении по нему мощного импульса тока разрушается с образованием частиц размером от 5 нм до 1 мм, в результате материал проволочки частично испаряется или разлетается в виде жидких капель. Из испарившейся фазы, за счет процесса конденсации в потоке быстро расширяющегося пара, образуются частицы очень малого размера, который существенно зависит от плотности введенной в проводник энергии и скорости ее ввода. Этим методом можно получать металлические и оксидные НП.

Принципиальная схема установки для производства НП методом электрического взрыва показана на рис. 6.

Установка работает следующим образом. От высоковольтного источника питания *1* заряжается емкостной накопитель энергии *2*. Механизм подачи проволоки *3* обеспечивает автоматическую подачу взрываемого отрезка проволоки *4* в межэлектродный промежуток. При достижении проволокой высоковольтного электрода *5* срабатывает коммутатор *6*, происходит разряд накопителя на этот отрезок проволоки и он взрывается. Образовавшийся порошок собирается в накопителе *7*, очищенный от порошка газ с помощью вентилятора *8* подается обратно в камеру. Объем камеры *9* перед работой вакуумируется, а затем заполняется требуемой газовой атмосферой.

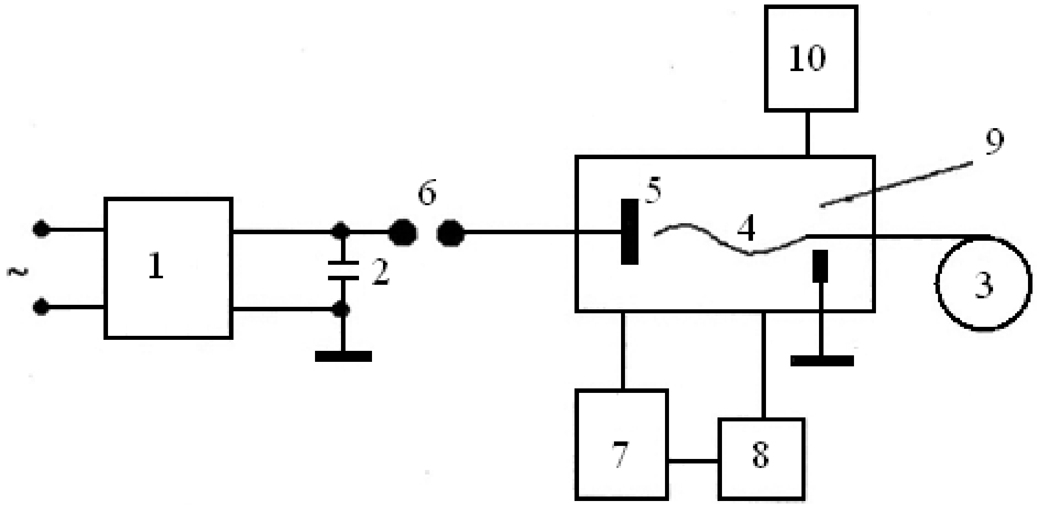


Рис. 6. Принципиальная схема установки для производства нанопорошков методом электрического взрыва

Эти функции выполняет система газового снабжения *10*. В качестве газовой атмосферы при производстве порошков металлов, сплавов и интерметаллидов используются инертные газы, преимущественно аргон. Порошки, полученные в инертной среде, являются пирофорными, то есть воспламеняются при контакте с воздухом. Их пассивацию проводят медленным окислением компонентами воздуха или нанесением специального покрытия на поверхность частиц.

Плазмохимический метод. Этот метод использует нагрев и испарение материала в струе плазмы. Достоинством метода является возможность получения нанопорошков тугоплавких металлов (W, Mo, Nb, Ta) со средним размером частиц 10–100 нм, а также соединений: карбиды, нитриды, карбонитриды, оксиды, бориды и силициды.

Метод реализуется посредством ряда процессов, в числе которых генерация плазмы, смешение сырья с плазмой, нагрев сырья, химическая реакция, образование и рост частиц, их охлаждение. Вследствие высокой температуры плазмы, особых газодинамических и теплофизических условий в плазмохимическом реакторе, все физико-химические процессы плазменной обработки исходного сырья (нагрев, испарение, термическое разложение, химическое взаимодействие, образование зародышей и рост частиц) протекают с очень высокими скоростями за промежуток времени порядка 0,01–0,001 с.

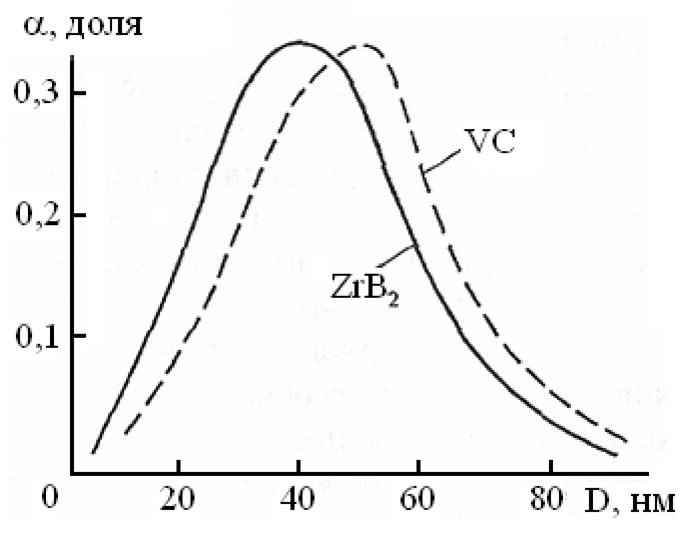


Рис. 7. Распределение по размерам частиц диборида циркония и карбида ванадия, полученных плазмохимическим методом:
D – размер частиц; a – доля частиц одного размера

Сырье используют в газообразном, жидком (растворы солей) и твердом (в виде порошка) состояниях. Выбор сырья определяется требованиями, предъявляемыми к целевому продукту, а также особенностями технологической схемы его получения. Распределение частиц по размерам, как видно на рис. 7, удовлетворяет нормальному логарифмическому закону, удельная поверхность составляет 13–28 $м^2/г$.

К недостаткам переработки в плазме газообразных соединений следует отнести высокую коррозионную активность летучих соединений и их значительную стоимость. Для порошкового сырья возможна его неполная переработка, а также присутствие примесей исходных металлов и восстановителя.

К плазмохимическому методу достаточно близко примыкает газофазный синтез с использованием лазерного нагрева реагирующей газовой смеси.

Электролитический метод используют для синтеза металлических порошков (Fe, Ni, Cu), которые выделяются в виде осадка на катоде. Подбором электролита и электрических характеристик возможно варьирование порошка по размерам. В зависимости от режима получения и состава электролита частицы порошка могут иметь разную форму, в том числе многогранника или иголки.

Криохимический метод синтеза порошков. Криохимический метод синтеза НП осуществляется путем растворения солей, быстрого замораживания полученного раствора, сублимации растворителя и термического разложения продуктов криохимического синтеза при получении оксидов. Преимуществом данного метода является возможность получения гомогенных порошков сложного состава. Дисперсные порошки, полученные термическим разложением солевых растворов, помимо химической однородности, отличаются также микропластичностью, высокой реакционной способностью и способностью к спеканию.

Криохимический метод можно считать универсальным методом получения солеобразных многокомпонентных прекурсоров (химических предшественников) для синтеза материалов. Криохимическая технология основана на сбалансированном сочетании процессов нагревания и охлаждения, при этом охлаждение используется для предотвращения возможных неконтролируемых изменений промежуточных и целевых продуктов (рис. 8, 9). Важной стадией является быстрое замораживание (например, в жидком азоте) раствора, содержащего соли металлов, который предварительно диспергируется в виде капель. В результате получают замороженный раствор солей в форме гранул, который подвергают сублимационному обезвоживанию (сушке) для получения однородных солевых предшественников. Процессы криохимического синтеза солевых предшественников легли в основу получения разнообразных функциональных материалов (рис. 10).

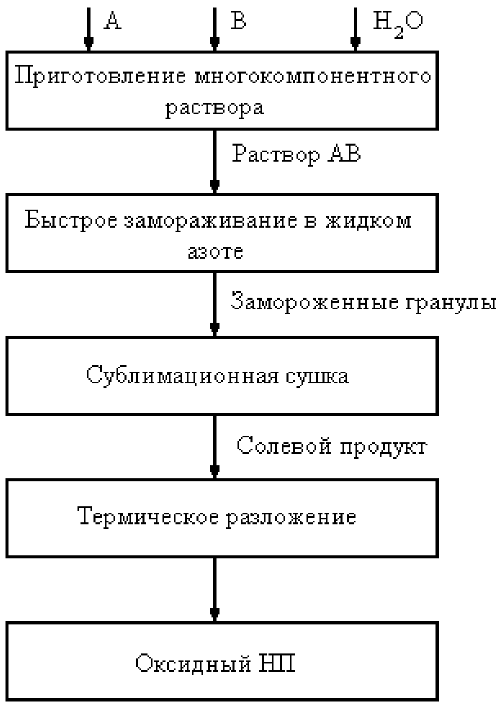


Рис. 8. Схема криохимического синтеза оксидных НП

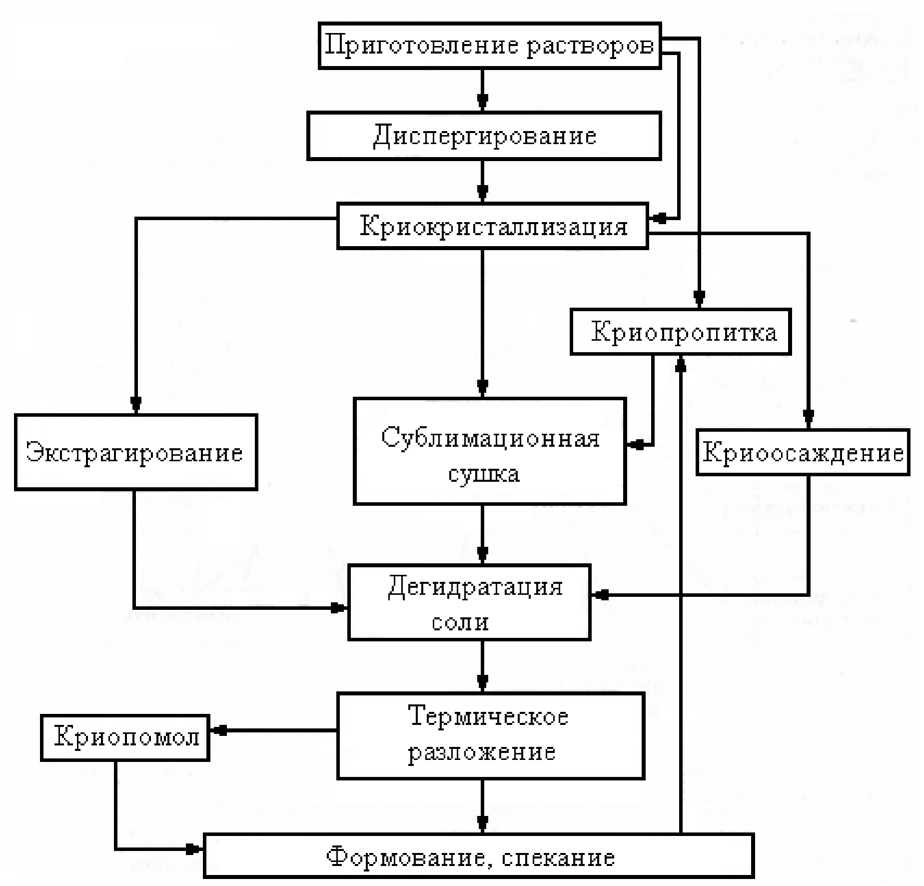


Рис. 9. Процессы криохимической технологии

Рис. 10. Основные продукты, получаемые с использованием криохимической технологии

Разложение нестабильных соединений. Одним из перспективных способов получения НП является разложение нестабильных соединений. Спиртовые производные металлов (алкоголяты) нашли в настоящее время применение в качестве исходных веществ для получения оксидных НП. Оксиды получают в результате реакций термолиза, окисления и гидролиза. Высокая чистота образующихся оксидов определяется возможностью глубокой очистки алкоголятов от соединений других металлов благодаря их летучести и растворимости в органических растворителях. Размер частиц конечного продукта является компромиссным для двух процессов – разложения и спекания частиц конечного продукта.

Термическое разложение в среде водорода оксалатов металлов позволяет получать НП Ni, Cu, Ag, Pb и Cd, Al_2O_3, Cr_2O_3 и Fe_2O_3. Распределение по размерам частиц НП серебра, полученного быстрым разложением азида серебра, показано на рис. 11.

Осаждение из растворов. Одним из наиболее изученных методов получения НП является химическое осаждение из растворов солей. Метод включает в себя приготовление растворов солей соответствующих металлов, создание подходящих термодинамических условий осаждения (регулирование pH путем добавления буферных растворов, поддержание необходимой температуры), добавление осадителя и отделение осадка гидроксида.

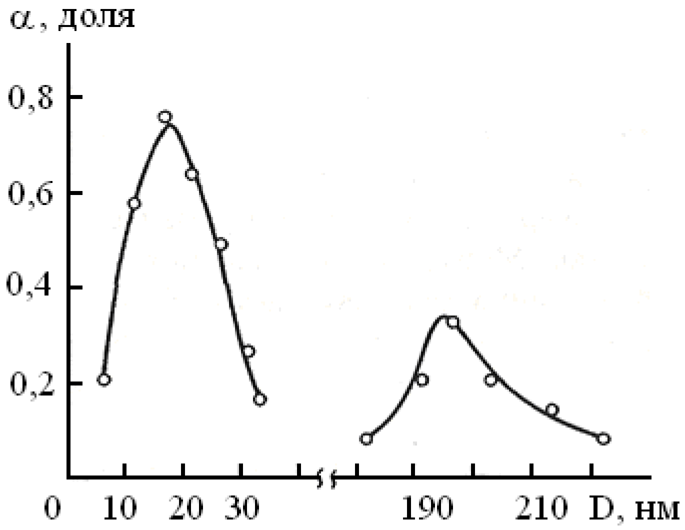


Рис. 11. Распределение по размерам частиц нанопорошка серебра, полученного быстрым разложением азида серебра AgN_3

В качестве осадителя наиболее часто используют растворы аммиака, карбонат аммония, щавелевую кислоту, оксалат аммония, а в качестве осаждаемых веществ предпочтительно использовать растворимые нитраты (азотнокислые соли).

Метод позволяет получать НП оксидов или после термической обработки в восстановительной среде НП металлов. Основными недостатками метода являются использование больших объемов, значительное содержание примесей, заметный рост частиц в процессе синтеза и значительный разброс частиц по размерам.

Золь-гель-метод. Перспективным методом получения НП является процесс *золь-гель (sol-gel)*, разработанный для оксидной керамики. Стадиями процесса являются: приготовление растворов алкоксидов, их каталитическое взаимодействие с последующим гидролизом и конденсационная полимеризация с гидролизом. В результате образуется оксидный полимер (гель), который затем подвергают старению, промывке, сушке и термической обработке. Метод характеризуется сложностью аппаратурного оформления, высокой чистотой синтезированных

соединений (99,95 %), однородностью и разнообразием получаемых порошков.

Жидкофазное восстановление. Метод химического (или жидкофазного) восстановления из растворов применим в основном к таким металлам, как Cu, Ag, Ni, имеющим невысокие значения восстановительного потенциала. Метод заключается в приготовлении раствора органической соли соответствующего металла с последующим добавлением сильного восстановителя и отделением выпавшего в осадок металлического порошка. Получаемые порошки имеют размер частиц 20—40 нм и характеризуются узким фракционным распределением.

Газофазный синтез. Самый известный метод получения НП – газофазный синтез – заключается в испарении металлов, сплавов и других материалов с последующей конденсацией атомов (кластеров) в условиях контролируемой температуры и газовой среды. Для получения наночастиц предпочтительной является среда инертного газа, в которой можно увеличить (по сравнению с вакуумом) скорость охлаждения частиц.

Способы нагрева и испарения материала, состояние, в котором находится исходный материал (слиток, порошок, проволока), и среда, в которой происходит конденсация пара (инертные газы, азот, метан и др.), могут быть разными. Образующиеся частицы имеют сферическую или ограненную форму. При размерах менее 5 нм частицы склонны к образованию агрегатов, а при размерах частиц более 25 нм почти всегда образуются одиночные частицы. Распределение частиц по размерам (от 5 до 100 нм) обычно широкое (логарифмически-нормальное), обусловленное их коалесценцией, и зависит от давления газа и паров металла (способа и температуры нагревания).

Методом газофазного синтеза получены аморфные ($A1_2O_3$, SiO_2) и кристаллические (Fe_2O_3, MgO, Y_2O_3) оксидные НП, а также НП металлов (Ag и Pd) со средним размером частиц от 10 до 100 нм. Результаты экспериментов со сплавами Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Co, Fe-V, Fe-M-Co, Co-Ni показали, что средний по объему состав частиц совпадает с составом исходного материала.

Метод газофазных реакций. Метод газофазных реакций основан на применении химических реакций паров соединений металлов, гомогенном образовании зародышей из газовой фазы и их дальнейшем росте. При этом можно использовать реакции термического разложения соответствующих газообразных соединений на твердые и газообразные вещества. В качестве исходного сырья, в основном, применяются хлориды металлов, а также оксихлориды, алкоксиды и алкильные соедине-

ния. Размер получаемых частиц зависит от температуры пламени или плазмы и скорости охлаждения.

Метод парофазного разложения летучих металлоорганических соединений является одним из наиболее многообещающих методов синтеза наночастиц, т. к. позволяет получать продукты практически любого химического состава в широком диапазоне варьирования размеров и концентрации легирующих элементов, позволяя получать существенное количество материала. Кроме того, этот метод, реализованный в поточном реакторе, позволяет получить единый непрерывный процесс, включающий ввод реагентов, синтез и сбор продуктов. Этот метод позволяет относительно легко контролировать температуру, состав газовой фазы и время реакции.

Наночастицы в системе *железо-углерод* были синтезированы в проточном реакторе путем пиролиза пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$ (ПКЖ) в атмосфере монооксида углерода CO, который использовался в качестве несущего газа и источника углерода. Монооксид углерода перед использованием подвергался очистке от паров воды и углекислого газа пропусканием через концентрированную серную кислоту и раствор KOH, соответственно.

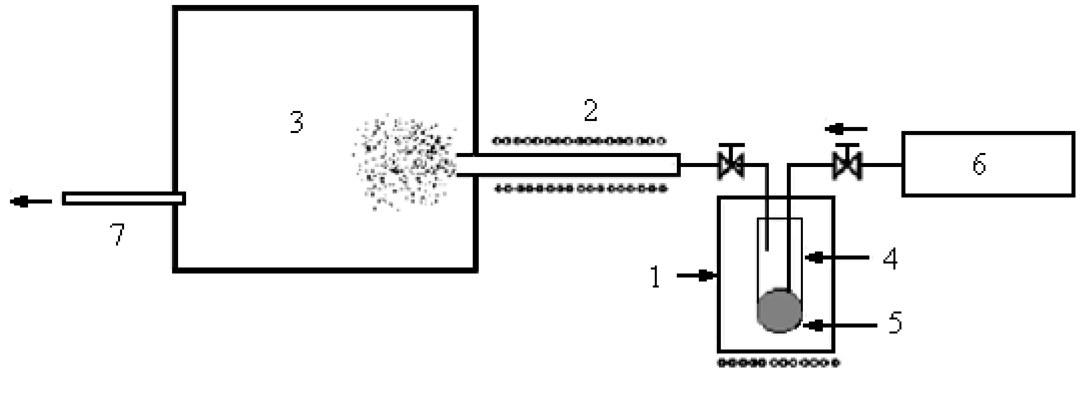


Рис. 12. Схема экспериментальной установки:
1 – термостат; 2 – трубчатая печь; 3 – рабочая камера; 4 – испаритель; 5 – прекурсор; 6 – баллон с газом; 7 – фильтр

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 12. Эксперименты проводились при атмосферном давлении. Дозированная подача жидкого $Fe(CO)_5$ в термостат *1* осуществляется с помощью микронасоса, где при температуре 150 °С происходит его испарение. Далее пары пентакарбонила захватываются потоком CO из газового баллона *6* и поступают в трубчатую печь (реактор) *2* длиной 600 мм и диаметром 20 мм. Расход монооксида углерода регулировался с помощью контроллера расхода газа. Известные расходы CO и ПКЖ исполь-

зовались в качестве исходных данных для расчета концентрации ПКЖ в газовой фазе. В печи *2* при температурах 400–1100 °С (поле температур и скоростей потока рассчитывалось) происходит разложение пентакарбонила, ведущее к образованию железосодержащих частиц. Атомарный углерод образуется в результате реакции диспропорционирования монооксида:

$$2CO_{(г)} \rightarrow C_{(т)} + CO_{2(г)},\ \Delta H = -172 \text{ кДж/моль}. \quad (2)$$

Энтальпии всех химических реакций приведены для 600 °С и были получены на основе базы данных термодинамических величин, представленных в коммерческой компьютерной программе F*A*C*T.

Полученные наночастицы в виде аэрозоли поступали в рабочую камеру *3*, откуда, после полного осаждения, и были получены экспериментальные образцы. Фазовый анализ проводился на дифрактометре RIGAKU Giegerflex в монохроматизированном CuK_α-излучении. Морфология полученных частиц и их распределение по размерам были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии. Средний размер частиц был определен в результате измерения диаметров 300–500 частиц по микрофотографиям и статистической обработки полученных данных. В качестве катализатора были использованы наночастицы железа, синтезированные по схожей методике в атмосфере аргона, имеющие средний размер 40 нм.

При проведении эксперимента варьируемыми параметрами являлись расход несущего газа и температура в печи 2 (рис. 12). Микрофотографии и результаты рентгенофазового анализа полученных частиц представлены на рис. 13, 14. При самой низкой температуре опыта получены неагломерированные частицы α-железа в виде капсул размером 15–30 нм (рис. 13, *а*), заключенного в оболочку из аморфного углерода. Объединение наночастиц в непрерывные «нити» является обычным для ферромагнитных материалов, которые таким образом стремятся минимизировать свою магнитную энергию. При увеличении температуры размеры частиц увеличиваются, и в структуре появляется существенное количество цементита (Fe_3C). При температурах 700–900 °С частицы состоят целиком из цементита. Увеличивается также степень агломерации частиц, за счет того, что в точках соприкосновения происходит их коагуляция (рис. 13, *б*).

При увеличении расхода несущего газа происходит уменьшение размеров частиц и уменьшение доли цементита в структуре, что связано с уменьшением времени пребывания частиц при повышенных тем-

пературах в печи *2*. Распределение по размерам подчиняется логнормальному закону, что характерно для относительно крупных частиц (>15 нм), полученных методом конденсации из газовой фазы, в случае, если их рост происходит за счет коагуляции ранее образовавшихся более мелких. В случае роста частиц за счет поатомного присоединения распределение должно подчиняться нормальному закону.

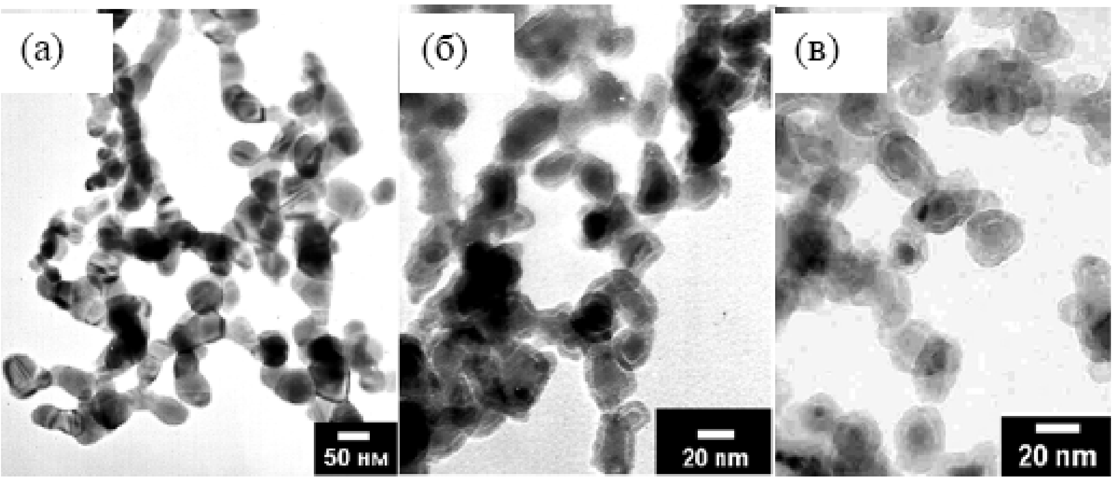


Рис. 13. Микрофотографии частиц, полученных при температуре 600 °С:
а) расход газа Q = 400 см³/мин, Fe_3C; б) Q = 1600 см³/мин; α-Fe + Fe_3C; в) Q = 4000 см³/мин, α-Fe

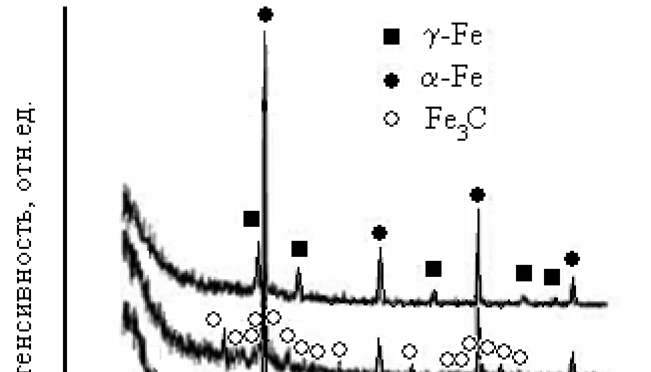


Рис. 14. Характерные дифрактограммы продуктов реакции

При температурах выше 900 °С рентгеновский фазовый анализ показывает появление при определенных условиях опыта метастабильного твердого раствора на основе γ-железа. Размеры частиц существенно увеличиваются. Экспериментальные результаты показывают присут-

ствие обеих кристаллических фаз при t = 1100 °C. Это можно объяснить тем, что процесс образования наиболее устойчивой фазы лимитирован кинетически, а время нахождения потока в реакторе ограничено.

В табл. 2 показано влияние экспериментальных параметров на размер и фазовый состав полученных частиц. Видно, что при одинаковой концентрации паров железа в газовой смеси состав полученного порошка в основном зависит от температуры реактора (определяет термодинамику процессов в реакторе) и расхода монооксида углерода (определяет кинетику).

Таблица 2

Фазовый состав полученных наночастиц в зависимости от температуры реактора, состава и расхода несущего газа

Температура, °C	Расход CO, л/мин	Фазовый состав	Размер частиц, нм
400	0,4	α-Fe+Fe_3C (следы)	20–50
	0,8	α-Fe	15–35
500	0,4	Fe_3C	20–100
	0,8	α-Fe+ Fe_3C	20–70
	1,6	α-Fe	15–50
600	<1,6	Fe_3C	15–100
	2,8	α-Fe+ Fe_3C	15–55
	4	α-Fe	14–30
700	0,4–2,4	Fe_3C	50–170
900	0,4–0,8	Fe_3C	–
1000	0,8	Fe_3C	–
1100	0,4–0,8	α + γ-Fe + Fe_3C	40–350
	2,4	Fe_3C	30–150

Рассмотрим процессы, которые могут происходить в ректоре и влиять на образование конечного продукта. Первый процесс – это процесс пиролиза карбонила, который происходит при температуре выше 250 °C. Необходимо отметить, что вопрос кинетики разложения пентакарбонила железа все еще остается открытым. Предполагается, что существенный вклад в зародышеобразование вносят фрагменты FeCO. В других моделях рассматривается полное разложение пентакарбонила до паров железа.

В любом случае, так как нуклеация пара в системе происходит при очень высоком пересыщении, можно предположить, что при температуре выше 400 °C зародыши новой фазы постоянно существуют в системе. Процессы столкновения, коалесценции, агломерации и спекания

частиц влияют, главным образом, на размер частицы, но не на химический состав. Тогда можно предположить, что состав кристаллической фазы будет определяться процессами, протекающими на поверхности растущих частиц.

Образование свободного углерода происходит по реакции (2), которая не происходит в газовой фазе, и для протекания этой реакции необходимо присутствие каталитической поверхности.

На рис. 15 полученные экспериментально кинетические кривые для реакции диспропорционирования монооксида углерода сравниваются с термодинамическими данными: температурной зависимостью свободной энергии ΔG и равновесным содержанием CO в газовой фазе. При атмосферном давлении реакция (2) протекает при температуре, меньшей, чем 900 °C, а при более высокой температуре равновесие сдвигается влево. При температуре ниже 300 °C эта реакция также практически не протекает из-за кинетических причин. Приемлемая скорость диспропорционирования достигается при температуре 400–800 °C.

Рассмотрим возможные механизмы образования цементита в экспериментальных условиях. Один из путей его образования может быть представлен как химическое взаимодействие углерода, выделившегося в результате реакции (2), и железа:

$$3\,Fe_{(т)} + C_{(т)} \rightarrow Fe_3C_{(т)},\ \Delta H = 261\ кДж/моль. \quad (3)$$

Протекание этой реакции запрещено термодинамически ($\Delta G > 0$) до 820 °C, в то время как образование цементита наблюдается уже при 400 °C. Можно предполагать, что образование цементита протекает за счет реакции между монооксидом углерода и α-железом, сконденсированном на поверхности частиц:

$$3Fe_{(т)} + 2CO_{(г)} \rightarrow Fe_3C_{(т)} + CO_{2(г)},\ \Delta H = -145\ кДж/моль. \quad (4)$$

При низких температурах реакция между железом и монооксидом углерода термодинамически выгодна, но лимитирована кинетически, как и реакция диспропорционирования (2). С точки зрения термодинамики, равновесие реакции (4) достигается при 675 °C, после чего увеличение температуры приводит к увеличению изобарно-изотермического потенциала, т. е. равновесие реакции смещается влево. При температуре выше 800 °C равновесие реакции (4) необратимо смещается влево. Однако, как видно из экспериментальных результатов, образование цементита наблюдается и при более высоких температурах реактора. Это явление можно объяснить наличием градиента температур в реакторе, когда максимальная температура в реакторе достигается не мгновенно,

а поток нагревается постепенно, проходя через условия, необходимые для протекания этой реакции. Другими словами, процесс образования цементита, при температуре реактора, равной или выше 800 °C, может происходить при нагревании или охлаждении потока. Кроме того, при больших расходах могут быть реализованы условия, когда газовый поток не достигает максимальной температуры печи.

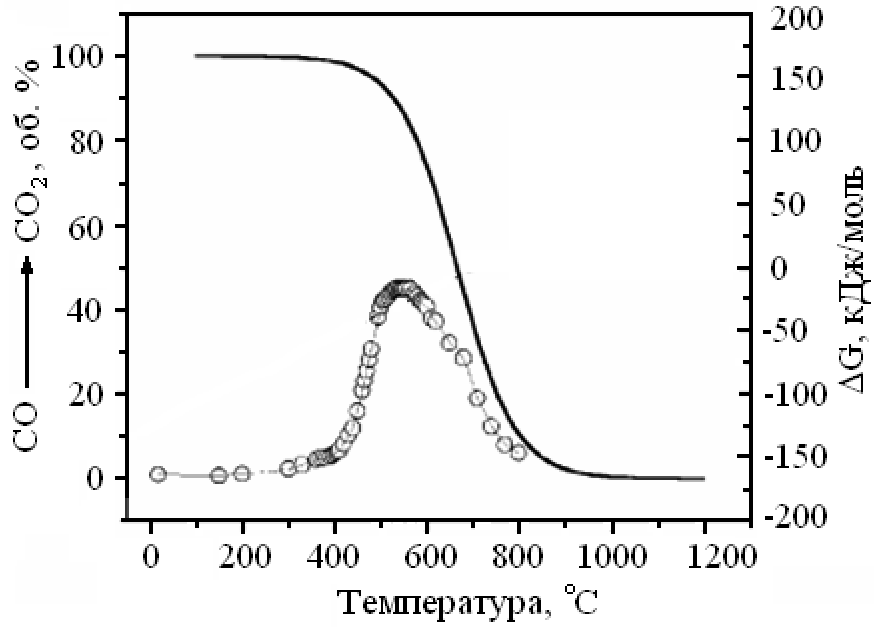


Рис. 15. Термодинамические и кинетические данные для реакции диспропорционирования монооксида углерода:
ΔG – энергия Гиббса, $CO \to CO_2$ – объемное содержание диоксида углерода в газовой фазе. Сплошная кривая – равновесный состав газовой фазы, точки – экспериментальные кинетические данные по составу газовой фазы

Построим модель образования продуктов разложения пентакарбонила железа. Условием образования цементита будет являться превосходство или равенство потоков окиси углерода (приводящих к образованию цементита) и атомов железа на поверхность частицы с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$3j_{\mathrm{Fe}} \le 2j_{\mathrm{CO}}, \tag{5}$$

где потоки атомов железа и окиси углерода можно записать так:

$$j_{\mathrm{Fe}} = \frac{P_{\mathrm{Fe}}}{\sqrt{2\pi m_{\mathrm{Fe}} k_{\mathrm{B}} T}} \exp\left(-\frac{E_1}{k_{\mathrm{B}} T}\right); \quad j_{\mathrm{CO}} = \frac{P_{\mathrm{CO}}}{\sqrt{2\pi m_{\mathrm{CO}} k_{\mathrm{B}} T}} \exp\left(-\frac{E_2}{k_{\mathrm{B}} T}\right), \tag{6}$$

где m_{Fe} и m_{CO} – молекулярные массы; k_{B} – постоянная Больцмана; E_1 и E_2 – энергетические барьеры для прохождения поверхностной реакции (4).

В случае если поток железа на поверхность частицы преобладает над потоком CO, то реализуются условия образования железных частиц, которые впоследствии покрываются углеродом. Необходимо отметить, что уравнения (6) представляют собой запись потоков компонентов в свободномолекулярном режиме, т. е. для условий, когда длина свободного пробега молекул превышает размер частицы. Например, для молекул CO (эффективный радиус молекулы равен 0,1128 нм) длина свободного пробега варьирует от 150 до 330 нм в экспериментальном диапазоне температур (400–1200 °С).

Далее, согласно (5) и (6), получаем

$$\frac{P_{\mathrm{Fe}}}{\sqrt{m_{\mathrm{Fe}}}} = \frac{2P_{\mathrm{CO}}}{3\sqrt{m_{\mathrm{CO}}}}\exp\left(-\frac{E_0}{k_{\mathrm{B}}T}\right), \qquad (7)$$

где $E_0 = E_2 - E_1$.

Введем новую постоянную f, которая может быть определена как доля атомов железа, затраченная на образование цементита. Тогда давление пара всего железа, формирующего цементитную фазу, должно удовлетворять уравнению:

$$P_{\mathrm{Fe}} = fP_{\mathrm{Fe(CO)}_5}. \qquad (8)$$

Нельзя забывать о возможном вкладе FeCO в образование конденсированной фазы. Но в любом случае результатом будет осаждение атомов железа на поверхности частицы.

Для получения полуэмпирической модели продуктов разложения, сопоставим условия образования цементита с экспериментальными граничными точками. Очевидно, что при заданной температуре реактора условия максимального давления паров железа будут зависеть от расхода. Причем увеличение расхода газа приведет к уменьшению значения максимального давления паров железа, т. к. это приводит к уменьшению концентрации паров прекурсора за счет разбавления. В первом приближении можно считать, что

$$P_{\mathrm{Fe}} = k(T)/Q, \qquad (9)$$

где k, в общем случае, является функцией от температуры и может быть определена экспериментально на основе граничных условий.

В качестве граничной точки образования цементита возьмем условия: Q = 400 см^3/мин и t = 400 °С. При этом концентрация Fe_3C находится на уровне чувствительности рентгеновского метода, т. е. порядка 1 % (f = 0,01). Подставляя (8) в (7), при экспериментально определен-

ном давлении паров прекурсора $P_{Fe(CO)_5}$ = 5000 Па при Q = 400 см^3/мин, оценим величину разности энергий E_0 = 42,3 кДж/моль. Подставляя (9) в (7), в граничной точке получаем константу k = 9,9·10^{-2} Па·см^3/мин. Другая граничная точка при 500 °С лежит при расходе между 1200 и 1600 см^3/мин. Взяв в качестве граничной точки Q = 1400 см^3/мин и t = 500 °С, получаем очень близкое значение k = 9,5·10^{-2} Па·см^3/мин. Теперь рассчитаем граничную кривую, определяющую условия образования цементита с содержанием менее 1 %, т. е. условия образования практически чистого α-железа. Эта кривая представлена на рис. 16.

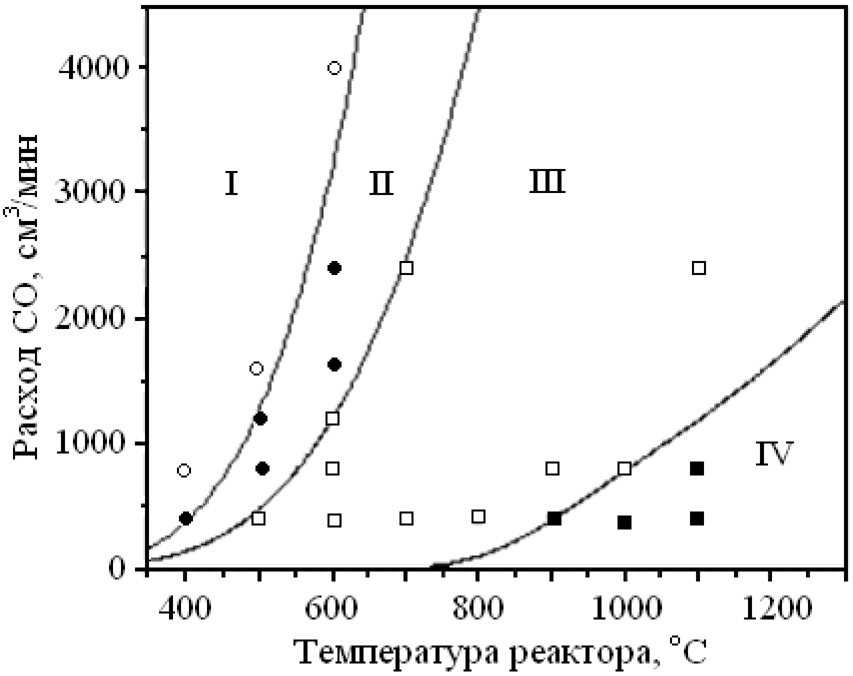


Рис. 16. Фазовый состав порошка в зависимости от расхода газа и температуры реактора.

Область I – α-Fe; II – α-Fe + Fe_3C; III – Fe_3C; IV – α-Fe + γ-Fe + Fe_3C).

Точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет

Проделав подобную процедуру для других граничных точек Q = 600 см^3/мин при t = 500 °С и Q = 1600 см^3/мин при t = 600 °С, когда концентрация железа исчезающе мала, например менее 1 % (f = 0,99), получаем среднюю k = 2,0·10^{-1} Па·см^3/мин. Теперь рассчитаем другую граничную кривую образования чистого (с содержанием более 99 %) цементита. Площадь, ограниченная двумя граничными условиями, соответствует смеси α-железа и цементита. Как видно из рисунка, модель хорошо согласуется с экспериментом.

Теперь найдем граничные условия образования железа при высоких экспериментальных температурах. В этом случае, как и при низких температурах, продукт реакции будет определяться потоками окиси углерода и атомов железа на поверхность частиц. Как уже отмечалось, при температуре 685 °С, реакция (4) находится в равновесии и увеличение температуры приводит к образованию железных частиц.

Можно предположить одинаковую кинетику для реакций (2) и (4), тогда при температуре 680 °С и малом расходе, скажем 100 см^3/мин, реализуются условия образования наиболее термодинамически выгодного продукта – цементита. Выбирая в качестве граничных точек t = 680 °С, при довольно малом расходе, скажем, при Q = 100 см^3/мин (когда еще цементит является наиболее устойчивой термодинамической фазой), Q = 600 см^3/мин при t = 900 °С, Q = 1600 см^3/мин при t = 1100 °С, находим значения константы k, равной 4,6, 2,1 и 1,47 Па·см^3/мин, соответственно. Аппроксимируя полученную зависимость в координатах $k = f(t)$ отрицательной экспонентой первого порядка, получаем формулу

$$k = y_0 + A_1 \exp(-t/t_1), \qquad (10)$$

где y_0 = 1,47; A_1 = 605,96; t_1 = 129,17.

Далее, используя полученное выражение и подставляя (9) в (7), рассчитаем граничную кривую условия образования цементита в количестве 99 % и более. Кривая представлена на рис. 15 и, как видно, очень хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Методом парофазного разложения пентакарбонил железа в потоке монооксида углерода синтезированы наночастицы системы *железо-углерод*. Средний размер частиц увеличивается от 13 до 70 нм при повышении температуры и уменьшении времени реакции. В зависимости от условий эксперимента состав продуктов реакции изменяется в широких пределах: могут быть получены нанокапсулы на базе твердых растворов углерода в α- и γ-железе, покрытых углеродом в виде сажи или графита, цементита или этих фаз в разных соотношениях. Экспериментально определены области получения различных продуктов реакции в зависимости от температуры реактора и расхода монооксида углерода. Образование цементита может происходить за счет поверхностной реакции между сконденсированным железом и монооксидом углерода.

Гидротермальный синтез. Гидротермальный синтез основан на процессах, происходящих в водных средах при повышенной (100–370 °С) температурах и давлениях (до 100 МПа), при которых реализуются химические реакции (гидротермальное разложение, окисле-

ние), не происходящие в обычных условиях. Метод позволяет получать оксидные НП с узким фракционным распределением.

Микроэмульсионный метод. Микроэмульсионный метод включает приготовление эмульсии из двух несмешивающихся жидкостей (водный раствор и масло), осаждение гидроксида металла в пределах капель водной фазы посредством добавления органического осадителя, разделение компонентов и сушку продукта осаждения. Получали порошки Y_2O_3 с частицами среднего размера 0,8–1 мкм сферической формы, не склонные к агломерированию, а также частицы серебра размером 2–2,5 нм.

Химико-металлургический метод. Метод получения НП заключается в синтезе маловодных гидроксидов (методом гетерофазного взаимодействия) и их термической обработке в восстановительной среде (например, в водороде) в случае получения металлических (или металлокерамических) порошков или на воздухе – в случае получения оксидных порошков. Метод позволяет получать НП узкого фракционного состава с низким содержанием примесей, не требует использования дорогого технологического оборудования.

Распределение по размерам частиц нанопорошка никеля, железа и меди, полученных химико-металлургическим методом, показано на рис. 17.

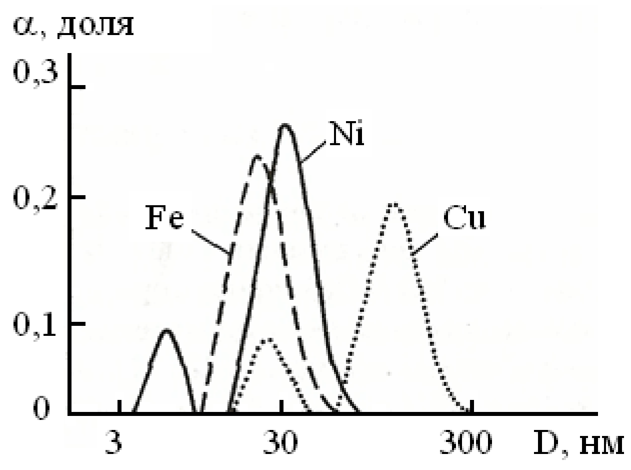


Рис. 17. Распределение по размерам частиц нанопорошков никеля, железа и меди, полученных химико-металлургическим методом

Исходя из проведенного анализа методов получения НП, можно заключить, что не существует единственного метода получения НП всех классов. В частности, для получения НП тугоплавких материалов предпочтителен плазмохимический метод, а для получения НП чистых металлов – метод *испарения-конденсации*. Высокая себестоимость производства НП, а следовательно, и материалов на их основе является главным сдерживающим фактором широкого применения НП в промышленности. С учетом этого требуется разрабатывать высокопроизводительные методы, позволяющие получать НП с низкой себестоимостью.

2.2. Свойства нанопорошков

С уменьшением размера зерен увеличивается как объемная доля границ раздела, так и их влияние на свойства наноматериалов. Объемную долю границ раздела $\Delta V_{\text{гр}}$ можно оценить по формуле

$$\Delta_{\text{гр}} = 1 - [(D - t)/ D]^3, \tag{11}$$

где t – толщина границ раздела (около 1 нм); D – характерный размер, например размер зерна, нм.

Объемную долю границ зерна $\Delta V_{\text{гз}}$ можно оценить по формуле

$$\Delta V_{\text{гз}} = [3t(D - t)^2]/D^3. \tag{12}$$

Тогда объемную долю тройных стыков $\Delta V_{\text{тс}}$ можно определить так:

$$\Delta V_{\text{тс}} = \Delta V_{\text{гр}} - \Delta V_{\text{гз}}. \tag{13}$$

С уменьшением размера зерна от 1 мкм до 2 нм объемная доля межзеренного компонента увеличивается от 0,3 до 87,5 %. Объемные доли межзеренного и внутризеренного компонентов равны (т. е. по 50 %) при размере зерна около 5 нм. Объемная доля тройных стыков значительно возрастает при размерах зерен менее 10 нм.

Развитая поверхность изолированных наночастиц оказывает значительное влияние на их свойства. Наблюдаются размерные эффекты термодинамических величин. В случае наночастиц необходимо учитывать также зависимость поверхностного натяжения от их размеров. Влияние поверхностной энергии проявляется, в частности, в термодинамических условиях фазовых превращений.

В наночастицах могут возникать фазы, которые не существуют, когда данное вещество находится в массивном состоянии. С уменьшением размера частиц увеличивается вклад поверхности F_s в полную свободную энергию частицы $F = F_v + F_s$, где F_v – доля свободной энергии за счет объемного вклада. Если в массивных образцах при некоторой температуре устойчива фаза 1, т. е. $F_{v(1)} < F_{v(2)}$, то при уменьшении размера, с учетом F_s, может оказаться справедливым неравенство

$$F_{v(2)} + F_{s(2)} \leq F_{v(1)} + F_{s(1)}, \tag{14}$$

и при достаточно малых размерах частиц устойчивой будет фаза 2.

Поскольку поверхностная энергия является заметной величиной по сравнению с объемной, из неравенства, приведенного выше, следует, что для понижения полной энергии системы более выгодна такая деформация кристалла, при которой поверхностная энергия будет понижаться. Подобное понижение может быть реализовано при измене-

нии кристаллической структуры наночастицы, по сравнению со структурой массивного образца. Поверхностная энергия минимальна для плотноупакованных структур, поэтому для нанокристаллических частиц наиболее предпочтительны ГЦК- и ГПУ-структуры, что и наблюдается экспериментально.

Периоды кристаллической решетки наночастиц. Переход от массивных кристаллов к наночастицам сопровождается изменением межатомных расстояний и периодов кристаллической решетки. Наиболее вероятной причиной уменьшения периода решетки малых частиц, по сравнению с массивным веществом, является некомпенсированность межатомных связей атомов поверхности частиц, по сравнению с атомами, расположенными внутри нее, и, как следствие этого, сокращение расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности частицы, т. е. поверхностная релаксация.

Действительно, атом в поверхностном слое имеет меньше соседей, чем в объеме, и все они расположены по одну сторону от него, т. е. нарушено равновесие и симметрия в распределении сил и масс, а следовательно, изменены равновесные межатомные расстояния, появились сдвиговые деформации, сглаживающие вершины и ребра. Поверхностная релаксация захватывает несколько поверхностных слоев и вызывает изменение объема частиц. Для наночастиц она максимальна на поверхности, уменьшается от поверхности к центру частицы и при некоторых условиях может быть осциллирующей. Необходимо заметить, что в зависимости от периодов решетки и размера кристалла поверхностная релаксация может не только уменьшать, но и увеличивать его объем.

Фононный спектр и теплоемкость. Наличие большого числа атомов на поверхности частиц оказывает значительное влияние на фононный спектр и связанные с ним термические свойства вещества: теплоемкость, тепловое расширение и температуру плавления. В фононном спектре наноматериалов появляются дополнительные моды, отмечается увеличение амплитуды колебаний атомов.

Основные причины изменения термодинамических характеристик наночастиц (в сравнении с массивным веществом) – изменения вида и границ фононного спектра. В наночастицах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенный наибольший размер частицы D, поэтому со стороны низкочастотных колебаний фононный спектр ограничен некоторой минимальной частотой $\omega_{min} = c/2D$, где c – скорость звука. В массивных образцах такого ограничения нет.

Численная величина ω_{min} зависит от свойств вещества, формы и

размеров частицы. Можно ожидать, что при уменьшении размера частиц фононный спектр сместится в область высоких частот. Особенности колебательного спектра наночастиц, в первую очередь, отражаются на теплоемкости. На рис. 18 представлена температурная зависимость теплоемкости наночастиц палладия диаметром 3 (1) и 6,6 нм (2) и массивного палладия (3). Видно, что теплоемкость наночастиц палладия выше теплоемкости массивного палладия.

Температура плавления наночастиц. Экспериментально понижение температуры плавления малых частиц наблюдалось для наночастиц Sn, Pb, In, Ag, Cu, Al, Bi, Ga, Au. Зависимость поверхностной энергии частицы от ее размера предопределяет наличие аналогичной зависимости для температуры плавления наночастицы. Обусловленное размерным эффектом заметное понижение температуры плавления наблюдается, когда размер наночастиц становится меньше 10 нм (рис. 19).

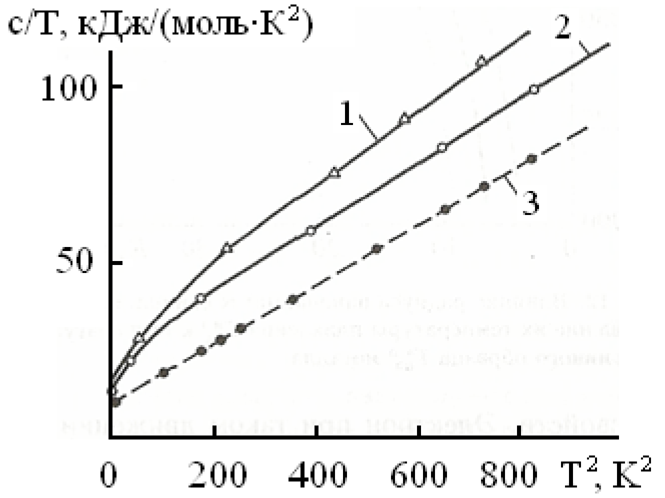


Рис. 18. Влияние температуры на теплоемкость наночастиц палладия диаметром 3 (1) и 6,6 нм (2), а также массивного образца палладия (3)

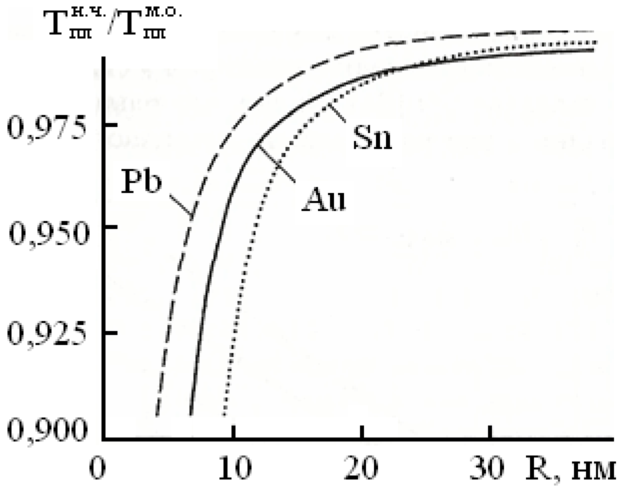


Рис. 19. Влияние радиуса наночастиц R свинца, олова и золота на отношение их температуры плавления к температуре плавления массивного образца металла

Магнитные свойства. Электрон в атоме можно рассматривать как точечный заряд, вращающийся вокруг ядра, хотя, строго говоря, это утверждение не верно и может привести к ошибочным предсказаниям некоторых свойств. Электрон при таком движении обладает угловым, или вращательным, моментом и создает магнитное поле (за исключением *s*-состояния). Картина магнитного поля при таком движении сходна с полем стержневого магнита, электрон обладает орбитальным магнитным моментом. Существует и другой вклад в магнитный момент, возникающий вследствие того, что электрон имеет спин.

В классическом рассмотрении электрон представляют как сферический заряд, вращающийся вокруг некоей оси. В результате полный магнитный момент электрона получают при сложении спинового и орбитального магнитных моментов, полный магнитный момент атома – результат векторного суммирования полных магнитных моментов всех его электронов и ядра, причем ядерным магнитным моментом в первом приближении можно пренебречь ввиду его малости. На энергетических уровнях с четным числом электронов магнитные моменты последних попарно противоположны, т. е. полный момент атома равен нулю.

Таким образом, большинство атомов твердых тел не имеют магнитного момента, однако существуют ионы переходных элементов, таких как железо, марганец и кобальт, у которых внутренние *d*-орбитали заполнены лишь частично, а следовательно, и магнитный момент их не равен нулю. Кристаллы таких тел могут быть ферромагнитными, если магнитные моменты всех ионов (атомов) направлены одинаково.

В кластере магнитные моменты каждого атома взаимодействуют с моментами других атомов, т. е. возможна ситуация, когда все моменты действуют в одном направлении по отношению к какой-либо из осей симметрии кластера. Такой кластер, обладающий суммарным ненулевым магнитным моментом, является намагниченным.

Однако измеренный магнитный момент магнитных частиц обычно оказывается меньше, чем ожидается при полностью сонаправленном положении элементарных магнитных моментов в кластере. Атомы кластера совершают постоянные колебательные движения, причем энергия таких колебаний с повышением температуры увеличивается. Данные колебания вызывают некоторое разупорядочивание магнитных моментов отдельных атомов кластера, при этом его полный магнитный момент под действием этого уменьшается. Например, магнитный момент отдельного кластера взаимодействует с приложенным постоянным магнитным полем таким образом, что его расположение по полю становится более вероятным, чем против поля.

Полный магнитный момент уменьшается при повышении температуры, точнее, он обратно пропорционален температуре. Этот эффект и называют суперпарамагнетизмом. Когда энергия взаимодействия магнитного момента кластера с приложенным магнитным полем больше энергии колебаний, усреднения из-за осцилляции не происходит, но имеет место усреднение из-за вращения кластера как целого, т. е. происходит «магнетизм вмороженных моментов».

Одно из наиболее интересных наблюдавшихся свойств наночастиц – это наличие полного магнитного момента у кластера, состоящего из немагнитных атомов. Например, кластеры рения демонстрируют отчетливое увеличение магнитного момента, если в них меньше 20 атомов. На рис. 20 показана зависимость магнитного момента (в магнетонах Бора, $\mu_B = 0{,}9 \cdot 10^{-23}$ А·м^2) от размера рениевого кластера. Магнитный момент велик при числе атомов в кластере меньше 15.

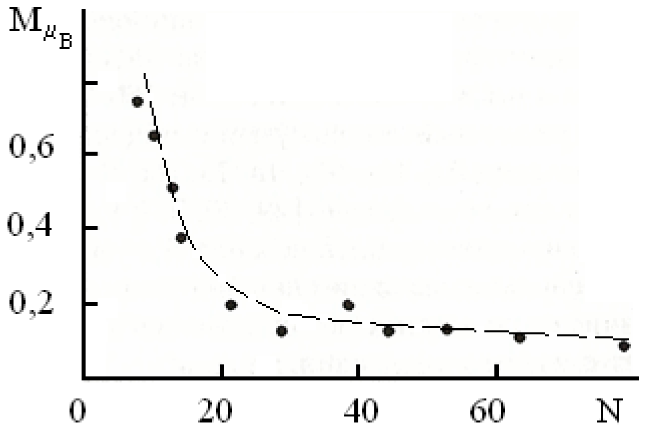


Рис. 20. Зависимость магнитного момента (в магнетонах Бора μ_B) атомов в наночастицах рения от числа атомов N в кластере

Оптические свойства. Рассеяние и поглощение света наночастицами, по сравнению с макроскопическим твердым телом, имеет ряд особенностей. Экспериментально наиболее отчетливо они проявляются при изучении большого числа частиц. Так, коллоидные растворы и гранулированные пленки могут быть интенсивно окрашены вследствие специфических оптических свойств наночастиц. Классическим объектом изучения оптических свойств дисперсных сред является золото.

Еще Фарадей обратил внимание на подобие цвета коллоидного раствора и пленки золота и высказал предположение об ее дисперсном строении. При поглощении света тонкозернистыми пленками металлов в видимой части спектра появляются пики поглощения, отсутствующие у массивных металлов, в которых оптическое поглощение электронами проводимости происходит в широком диапазоне длин волн λ. Например, гранулированные пленки из частиц золота диаметром 4 нм в области длин волн 560–600 нм имеют отчетливо выражен-

ный максимум поглощения. Спектры поглощения наночастиц Ag, Cu, Mg, In, Li, Na, K также имеют максимумы в оптическом диапазоне.

Еще одной особенностью гранулированных пленок является уменьшение их поглощения при переходе из видимой в инфракрасную область спектра, в отличие от сплошных металлических пленок, у которых оно растет с увеличением длины волны.

Размерные эффекты оптических свойств существенны для наночастиц, размер которых заметно меньше длины волны и не превышает 10–15 нм. Различия спектров поглощения наночастиц и массивных металлов обусловлены различием их диэлектрической проницаемости. Для наночастиц с дискретным энергетическим спектром она зависит как от их размера, так и от частоты излучения. Более того, значение диэлектрической проницаемости зависит от частоты не монотонно, а осциллирует вследствие переходов между электронными состояниями.

Минимальное число частиц, необходимое для экспериментального исследования оптических свойств, составляет не менее 10^{10}. Поскольку практически невозможно получить ансамбль из 10^{10}–10^{13} частиц одинаковых размера и формы, в реальном эксперименте для ансамбля частиц эти осцилляции сглаживаются. Тем не менее, даже усредненное по ансамблю значение диэлектрической проницаемости отличается от такового для массивного вещества. Мнимая часть диэлектрической проницаемости обратно пропорциональна радиусу R частицы:

$$\varepsilon(\omega) = s(\omega) + A(\omega)/R, \tag{15}$$

где $s(\omega)$ – мнимая часть диэлектрической проницаемости макроскопического кристалла; $A(\omega)$ – некоторая функция частоты.

Экспериментальные результаты, полученные для частиц золота радиусом 0,9–3,0 нм при постоянной длине волны 510 нм, подтверждают зависимость $\varepsilon_2 \approx R^{-1}$. Размером частиц также определяются ширина полосы поглощения и форма низкочастотного края полосы поглощения. Другим размерным эффектом является смещение резонансного пика поглощения света.

В полупроводниках энергия межмолекулярных взаимодействий велика, поэтому при описании электронных свойств макроскопический полупроводниковый кристалл рассматривают как одну большую молекулу. Тогда электронное возбуждение полупроводниковых кристаллов приводит к образованию слабосвязанной электронно-дырочной пары – экситона. Область локализации экситона может во много раз превосходить период кристаллической решетки полупроводника. Уменьшение полупроводникового кристалла до размеров, сопоставимых с размерами экситона, влияет на его свойства.

Таким образом, специфические свойства полупроводниковых наночастиц обусловлены тем, что размер наночастиц сравним как с размерами молекул, так и с боровским радиусом экситонов в макроскопическом кристалле. Для полупроводников боровский радиус экситона меняется в широких пределах – от 0,7 нм для CuCl до 10 нм для GaAs.

Энергия электронного возбуждения изолированной молекулы обычно заметно больше энергии межзонного перехода (ширины запрещенной зоны) в макроскопическом полупроводнике. Отсюда следует, что при переходе от кристалла к молекуле, т. е. при уменьшении частицы, должна существовать область размеров, в которой энергия электронного возбуждения плавно меняется от меньшего значения к большему. Другими словами, уменьшение размера полупроводниковых наночастиц должно сопровождаться смещением полосы поглощения в высокочастотную область. Этот эффект проявляется в голубом смещении экситонной полосы поглощения полупроводниковых наночастиц при уменьшении их размеров.

На рис. 21 показаны оптические спектры наночастиц CdSe. При уменьшении диаметра частиц полоса поглощения сдвигается в область более высоких энергий, т. е. наблюдается голубое смещение.

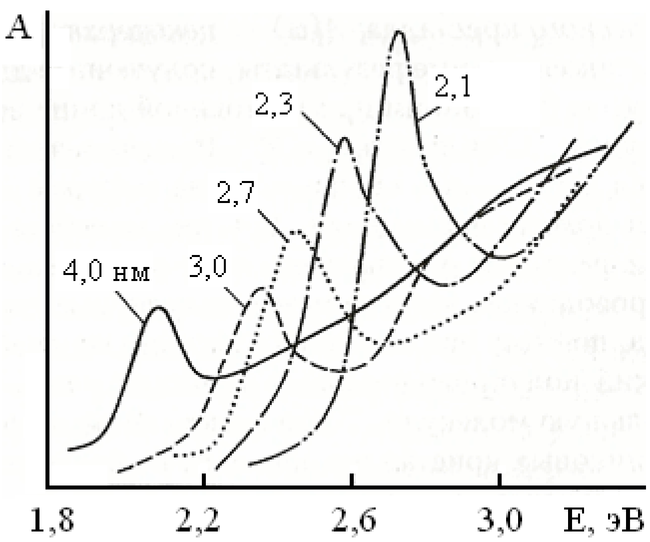


Рис. 21. Оптические спектры поглощения наночастиц CdSe диаметром 2,1–4,0 нм при 10 K (числа у кривых – средний диаметр частиц).
A – оптическая плотность, усл. ед.; E – энергия фотона

Видно, что наименьшая энергия поглощения, называемая границей поглощения, сдвигается в сторону больших энергий при уменьшении размеров наночастицы.

Отметим также увеличение интенсивности поглощения при уменьшении размеров наночастицы. Пики на больших энергиях связаны с экситонами и сдвигаются в голубую сторону при уменьшении размеров частицы. Эти эффекты объясняются локализацией экситонов. По существу, при уменьшении размеров частицы электрон и дырка сближаются, что ведет к изменению расстояний между энергетическими уровнями.

Реакционная способность. Поскольку электронная структура наночастицы зависит от ее размеров, способность наночастицы реагировать с другими веществами также должна зависеть от ее размеров. Этот факт имеет большое значение для проектирования катализаторов. Изучение взаимодействия наночастиц алюминия с кислородом показало, что кластеры Al_{12}, Al_{24}, Al_{19}, Al_{20} интенсивно взаимодействуют с кислородом, тогда как кластеры Al_{13} и Al_{23} с ним практически не взаимодействуют, что свидетельствует о зависимости реакционной способности алюминиевых кластеров от числа атомов в них.

На рис. 22 приведен график зависимости скорости реакции k_c железа с водородом от размеров наночастиц железа, откуда видно, что частицы, состоящие из 10 и более чем из 18 атомов, реагируют с водородом легче, чем остальные частицы.

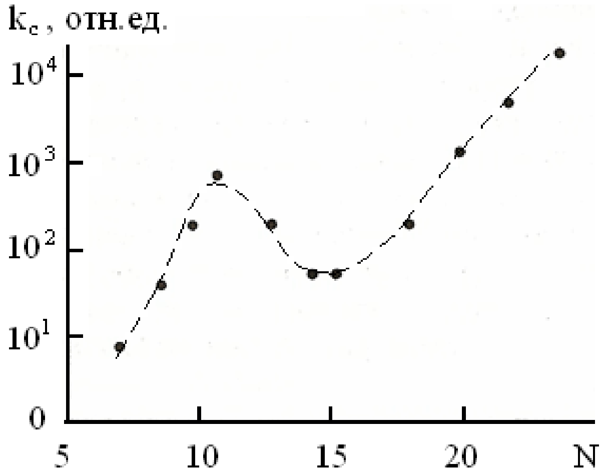


Рис. 22. Скорость реакции газообразного водорода с наночастицами железа в зависимости от размеров частиц: N – число атомов в кластере; k_c – скорость реакции (реакционная способность)

Обнаружена высокая каталитическая активность у наночастиц золота с размером менее 3–5 нм, имеющих в отличие от ГЦК решетки объемного материала икосаэдрическую структуру. Аналогичная зависимость от размера наблюдается и для реакционной способности других металлов.

Механические свойства. С уменьшением размера наночастицы во все большей части ее объема силы изображения приводят к удалению дислокаций из объема частицы. В табл. 3 приведены расчетные значения размеров частиц и зерен D, в которых отсутствуют призматические дислокационные петли и краевые дислокации. Расчеты проведены по формуле

$$D \le \alpha \frac{Gb}{\sigma_{\Pi}}, \qquad (16)$$

где G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса; σ_{Π} – напряжение Пайерлса; α – численный коэффициент, определяемый видом границ раздела и видом дефекта.

Таблица 3

Расчетные значения размеров бездефектных частиц и зерен

Вид дефекта	Вид материала	Размер бездефектных частиц и зерен D, нм			
		Cu	Al	Ni	α-Fe
Дислокационная петля	отдельные частицы	250	60	140	23
	зерна в поликристалле	38	18	16	3
Краевая дислокация	зерна в поликристалле	24	11	10	2

Экспериментальные исследования структуры малых частиц методами просвечивающей электронной микроскопии показали отсутствие в них дислокаций. Косвенно это также подтверждается значительным возрастанием давления прессования с уменьшением размера частиц порошков. Но дислокации в поликристаллах с когерентными границами зерен стабильны, что также подтверждается результатами структурных исследований. Например, в компактах из порошков палладия с размером частиц 20 нм и из порошков молибдена с размером частиц 10 нм обнаружены дислокации в объеме зерен.

2.3. Методы получения объемных наноматериалов

Несмотря на большое разнообразие и развитость методов получения нанокристаллических частиц (в особенности это относится к наиболее известным методам газофазного испарения и конденсации и осаждению из коллоидных растворов), исследования структуры и свойств наночастиц являются весьма сложными и трудоемкими. Это связано, в частности, с высокой реакционной способностью наночастиц из-за их высокоразвитой поверхности. В связи с этим, большой фундаментальный и прикладной интерес представляют компактные нанокристаллические материалы, во многих случаях более удобные для изучения и применения.

Для получения объемных нанокристаллических материалов используют ряд методов, которые по основному физическому процессу можно разделить на четыре группы:

1. Компактирование нанопорошков (метод порошковой металлургии).
2. Интенсивная пластическая деформация.
3. Кристаллизация из аморфного состояния.
4. Формирование высокопористых структур (слоистые гидроксиды, мезопористые молекулярные сита).

Интенсивная пластическая деформация позволяет получать беспористые металлы и сплавы с размером зерна около 100 нм. Она применима в основном к пластическим деформируемым материалам.

Беспористые наноструктурированные материалы можно получить также кристаллизацией из аморфного состояния, но этот метод пригоден только для сплавов, которые можно закалить из расплава в аморфное состояние. Кристаллизацию аморфных сплавов проводят при обычном и высоком давлении, совмещая с деформационной обработкой.

2.3.1. Порошковая металлургия (компактирование)

Порошковая металлургия включает в себя производство порошков и изделий из них. По сравнению с традиционными технологиями металлургической и машиностроительных отраслей производства (литье и последующая механическая обработка литых заготовок), технологии порошковой металлургии имеют ряд преимуществ, в первую очередь, благодаря таким уникальным свойствам порошковых материалов, как пористость, высокая твердость, тугоплавкость, особые трибологические, электромагнитные и другие свойства.

Во многих случаях порошковые материалы более экономичны и экологичны. Так, если в машиностроении коэффициент использования металла (КИМ) при механической обработке составляет 0,4–0,5, то в порошковой металлургии он приближается к 0,98, т. е. соответствует практически безотходному производству. Технология порошковой металлургии обеспечивает возможность получения порошков непосредственно из руд и отходов металлургического производства. Развитие порошковой металлургии вызвало спрос на специально изготовленные порошки с тщательно подобранными характеристиками.

К преимуществам порошковой металлургии относятся: высокая однородность материала конечных изделий; возможность осуществления процессов, которые не могут быть реализованы иными методами; высокий уровень механизации и автоматизации процессов; возможность смешивания обычно не смешивающихся металлов с целью получения специфических свойств материалов; возможность получения изделий, как с высокой плотностью, так и с высокой пористостью, из одного и того же исходного порошка.

Около 90 % мирового производства металлических порошков составляют порошки на основе железа. Изделия из железных порошков работают в узлах автомобилей, сельскохозяйственных и других машин, выпускаемых большими сериями. Следует отметить большое разнообразие

порошков, используемых в сварочной технике, в технике нанесения покрытий и восстановления изношенных частей машин и механизмов.

Технология порошковой металлургии включает в себя производство порошков, формование и спекание заготовок и деталей из порошков, штамповку спеченных заготовок, а также операции обработки резанием пористых порошковых заготовок на заключительном этапе изготовления деталей. К важнейшим относятся этапы формования деталей и штамповки, которые проводятся при разных термомеханических режимах в условиях холодной, неполной холодной, горячей, неполной горячей деформации с последующей термической обработкой для придания деталям тех или иных служебных характеристик.

Наиболее распространенными методами получения объемных наноматериалов являются традиционные методы порошковой технологии, т. е. различные виды прессования и спекания, модифицированные применительно к нанопорошкам. Модификация сводится к выбору оптимальных параметров компактирования и спекания нанопорошков. Такими параметрами являются давление прессования и способы его приложения, температурный режим спекания, среда и скорость проведения процесса. Компактирование НП можно проводить холодным статическим прессованием с одно- или двухсторонним приложением давления; горячим прессованием; холодным или горячим изостатическим прессованием в гидро- или газостатах; формование литьем из коллоидных гелей с последующим спеканием; магнитно-импульсным, ударным и взрывным прессованием; ультразвуковым прессованием.

К порошковой технологии можно отнести также предложенный немецким профессором Г. Глейтером метод вакуумного компактирования наночастиц, полученных при использовании порошковых технологий для получения беспористых (или с минимальной пористостью) изделий из нанопорошков. Сокращая продолжительность воздействия высокой температуры, можно уменьшить рекристаллизацию и рост зерен при спекании. Использование высокого статического или динамического давления для прессования нанопорошков при комнатной или высокой температуре позволяет уменьшить остаточную пористость и увеличить относительную плотность получаемых материалов. Порошковая технология применима к химическим элементам, соединениям и сплавам.

Прессование. Прессование – это процесс формирования порошка под давлением в изделие с заданной формой, размерами и плотностью.

Нанопорошки при комнатной температуре подвергают прессованию: одноосному статическому, *in situ*, динамическому магнитно-импульсному, всестороннему (изостатическому).

На уплотнение дисперсных порошков влияют средний размер частиц, содержание примесей, состояние поверхности, форма частиц и способ прессования. Для уплотнения НП наиболее широко распространено одноосное прессование: статическое прессование (в пресс-формах, штамповка), динамическое прессование (магнитно-импульсное, взрывное), вибрационное (ультразвуковое). Для получения высокоплотных однородных материалов используется всестороннее (изостатическое) прессование: гидро-, газо- или квазигидростатическое (в специальных пресс-формах под высоким давлением).

В целом для получения компактных нанокристаллических материалов, особенно керамических, перспективно прессование с последующим высокотемпературным спеканием нанопорошков. При реализации этого способа необходимо избегать укрупнения зерен на стадии спекания спрессованных образцов. Это возможно при высокой плотности прессовок (не менее 70 % от теоретической), когда процессы спекания протекают достаточно быстро, и при относительно низкой температуре (ниже 0,5 $T_{пл}$). Создание таких плотных прессовок является проблемой, поскольку НП плохо прессуются, а традиционные методы статического прессования не приводят к достаточно высокой плотности. Физической причиной плохой прессуемости НП является отсутствие заметной пластической деформации наночастиц. Использование мягких волн сжатия с плавным нарастанием и спадом импульсного давления позволяет исключить микротрещины и достигнуть однородности плотности прессовки.

Прессование in situ. Совмещение метода получения (путем испарения-конденсации) и прессования нанопорошков непосредственно в вакуумной камере позволило получить наноматериалы в виде таблеток с высокой плотностью. Наличие двух источников испарения позволяет получать материалы сложного состава. Эта технология использует метод испарения и конденсации для получения нанокристаллических частиц, осаждаемых на холодную поверхность вращающегося цилиндра. Испарение и конденсация проводятся в атмосфере разреженного инертного газа, обычно гелия; при одинаковом давлении газа переход от гелия к ксенону, т. е. от менее плотного инертного газа к более плотному, сопровождается ростом размера частиц в несколько раз. Частицы поверхностного конденсата, как правило, имеют огранку. При одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера. Осажденный конденсат специальным скребком снимается с поверхности цилиндра и собирается в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится

предварительное (под давлением ~ 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанокристаллического порошка.

Внешний вид установки для получения компактных нанокристаллических веществ по методу Глейтера показан на рис. 23, схема процесса – на рис. 24.

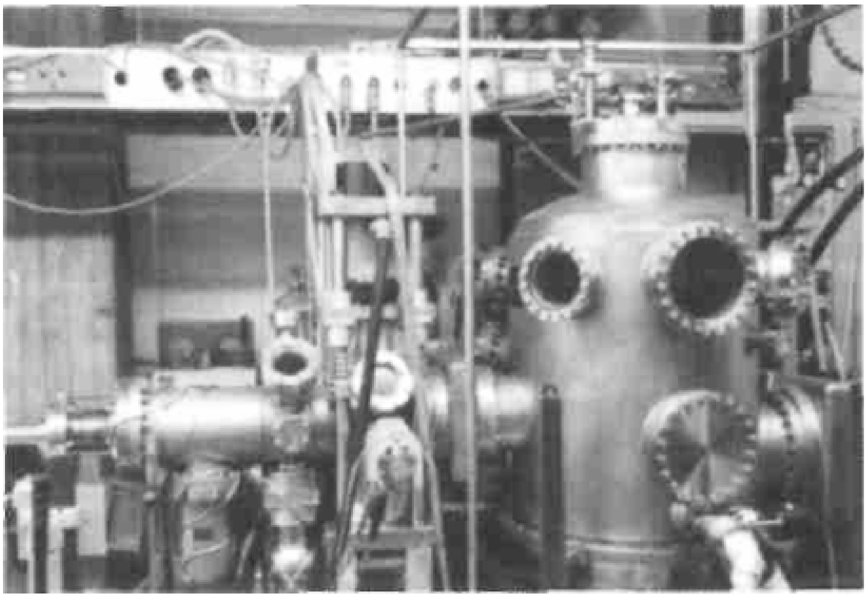


Рис. 23. Внешний вид установки для получения нанокристаллических веществ методом испарения, конденсации и компактирования (Институт теоретической и прикладной физики Штутгартского университета, Штутгарт, Германия)

На таких установках получают пластинки диаметром 5–15 мм и толщиной 0,2–0,3 мм с плотностью, равной 70–90 % от теоретической плотности соответствующего материала. В частности, для нанокристаллических металлов плотность доходит до 97 %, а для нанокерамики – до 85 %. Полученные этим способом компактные наноматериалы, в зависимости от условий испарения и конденсации, состоят из частиц со средним размером от 1 до 100 нм.

Одно из первых исследований, посвященных получению компактных наноматериалов, было выполнено в 1983 году группой российских авторов на порошке нанокристаллического никеля Ni. Порошок Ni со средним размером частиц 60 нм был получен методом испарения и конденсации. Для получения компактных образцов порошок в течение 30 с был подвергнут прессованию при температуре от 673 до 1173 K и давлении до 5 ГПа. В полученных компактных образцах, благодаря кратковременному нагреву, удалось сохранить наноструктуру. Отмечено, что твердость компактных наноструктурированных образцов никеля заметно выше твердости образцов, полученных из крупнозернистого никеля.

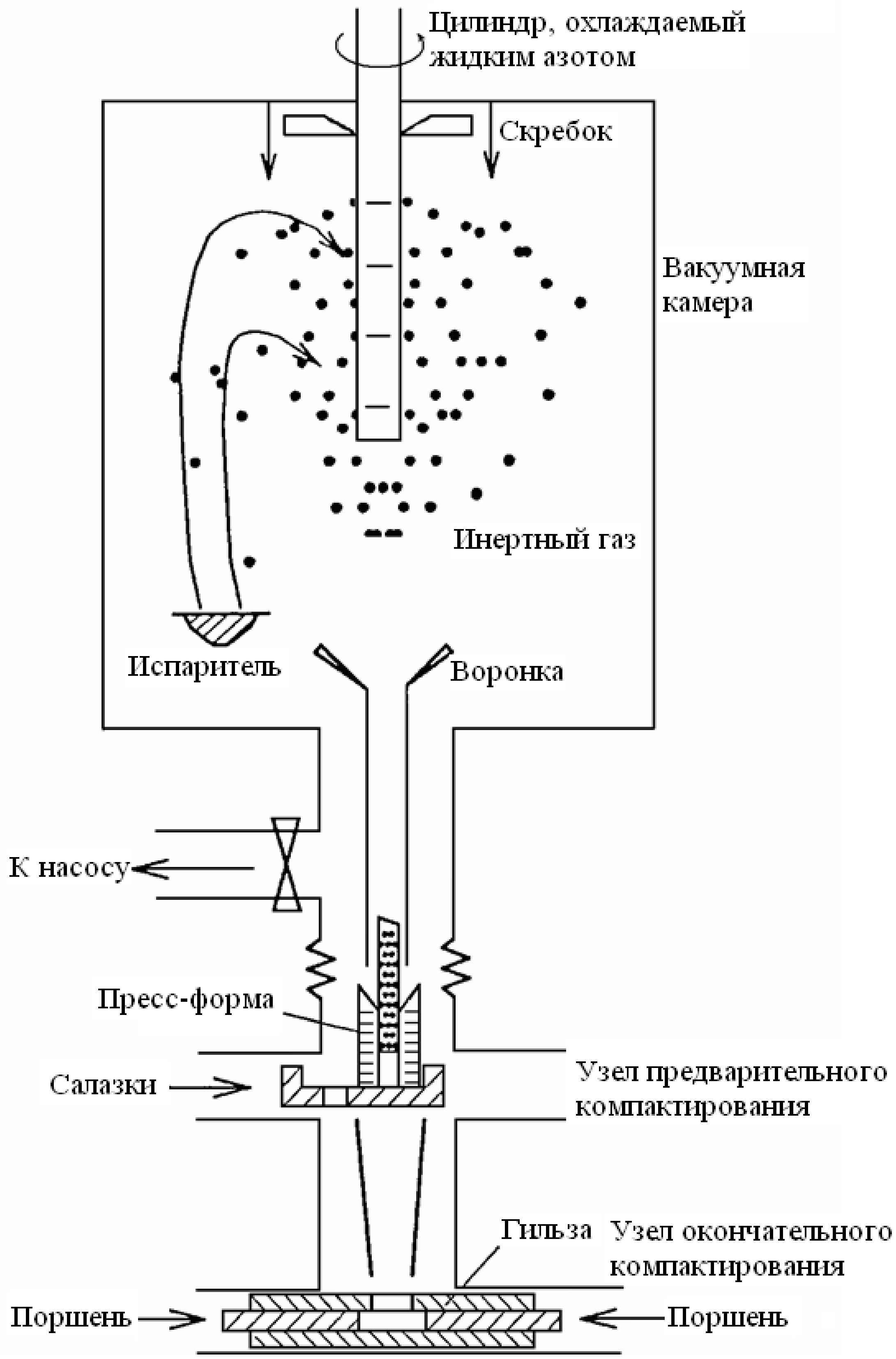


Рис. 24. Схема аппаратуры для получения компактных нанокристаллических материалов методом испарения, конденсации и компактирования

Исключение контакта с окружающей средой при получении нанопорошка и его прессовании позволяет избежать загрязнения компактных нанокристаллических образцов, что весьма важно при изучении наносостояния металлов и сплавов. Как пример, на рис. 25 показан компактный образец нанокристаллического оксида ZrO_2, полученный описанным методом.

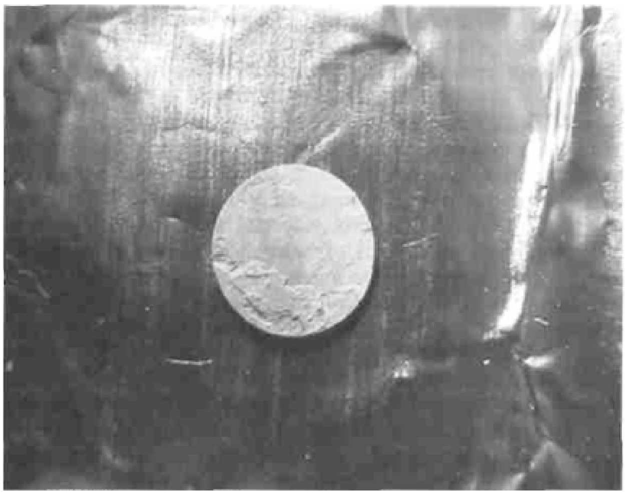


Рис. 25. Компактный образец нанокристалличеекого оксида ZrO_2, приготовленный методом испарения, конденсации и компактирования, предложенным Г. Глейтером. Диаметр образца 5 мм, толщина – около 1 мм, средний размер зёрен в образце – 20 нм (Институт теоретической и прикладной физики Штутгартского университета, Штутгарт, Германия)

Средний размер зерен в образце равен 20 нм. Диаметр образца равен 5 мм, толщина составляет около 1 мм.

Пористость нанокерамики, полученной компактированием порошков, в первую очередь обусловлена порами, расположенными в тройных стыках кристаллитов и на границах зерен. Уменьшение дисперсности порошков сопровождается заметным уменьшением их уплотняемости при прессовании с использованием одинаковой величины давления. Понижение и более равномерное распределение пористости достигается прессованием при такой температуре, которая еще не приводит к интенсивности рекристаллизации. Так, обычное спекание высокодисперсного порошка оксида циркония с размером частиц 40–60 нм при 1370 К в течение 10 с позволяет достичь относительной плотности 72 % при средней величине зерна в спеченном образце 120 нм. Горячее прессование при этой же температуре и давлении 1,6 ГПа позволяет получить спеченный материал с относительной плотностью 87 % и средним размером зерна 130 нм.

Снижение температуры спекания до 1320 K и увеличение продолжительности спекания до 5 часов дало возможность получить компактный оксид циркония ZrO_2 с относительной плотностью более 99 % и средним размером зерна 85 нм. Горячим прессованием порошка нитрида титана (D ~ 80 нм) при 1470 K и давлении 4 ГПа получены компактные образцы с плотностью 98 % от теоретической, однако после горячего прессования вследствие интенсивной рекристаллизации средний размер зерна был не менее 0,3 мкм. Исследования показали, что самые плотные (с относительной плотностью 98 %) образцы нитрида титана получаются спеканием образцов, спрессованных из наиболее мелких НП (D ~ 8–25 нм) с минимальной дисперсией размеров зерен.

Перспективным методом получения высокоплотных компактных тонкозернистых материалов является спекание при высоком (до 10 ГПа и более) давлении. Например, порошок TiN со средним размером частиц 40 нм спекали при давлении 3 и 4 ГПа температурой от 1000 до 1800 K. Максимальная плотность спеченного образца достигалась при температуре спекания 1670 K. Повышение давления сопровождалось увеличением плотности до 94 % от теоретической. Размер кристаллитов при температуре 1400–1500 K не превышал 60 нм, а относительная плотность образца достигала 92–93 %.

В целом, для получения компактных нанокристаллических материалов, в особенности керамических, перспективно прессование с последующим высокотемпературным спеканием нанопорошков. При реализации этого способа необходимо избегать укрупления зерен на стадии спекания спрессованных образцов. Это возможно при высокой плотности прессовок (не менее 0,7 от рентгеновской плотности), когда процессы спекания протекают достаточно быстро и при относительно низкой температуре $T < 0,5\ T_{пл}$. Получение таких плотных прессовок является серьезной проблемой, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не приводит к достаточно высокой плотности.

Физической причиной плохой прессуемости НП являются межчастичные адгезионные силы, относительная величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц. Применение динамических методов сжатия нанопорошков позволяет преодолеть силы адгезионного сцепления частиц и при одинаковом давлении достичь большей плотности компактных образцов, чем в условиях стационарного прессования.

Магнитно-импульсный метод. Для компактирования НП достаточно эффективным оказался магнитно-импульсный метод. Этот ме-

тод представляет собой сухое интенсивное прессование порошков. Метод магнитного импульсного прессования позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Метод основан на концентрировании силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, позволяет относительно просто управлять параметрами волны сжатия, экологически чист и значительно безопаснее динамических методов, использующих взрывчатые вещества.

Принципиальная схема одноосного магнитно-импульсного прессования показана на рис. 26. Индуктор *1* создает импульсное магнитное поле *B*. Механический импульс силы F, сжимающей порошок, генерируется в результате взаимодействия импульсного магнитного поля с проводящей поверхностью концентратора *2*. Концентратор приводит в действие верхний пуансон *3*, которым сжимается порошок. Перемещение концентратора основано на использовании диамагнитного эффекта выталкивания проводника из области импульсного магнитного поля. Матрица с образцом помещается в вакуумную камеру, и все операции с порошком осуществляются в вакууме. При одинаковой величине давления прессования магнитно-импульсный метод позволяет получать более плотные компактные образцы, чем стационарное прессование (рис. 27).

На рис. 28 в качестве примера показано изменение давления прессования, скорости усадки и плотности нанокристаллического оксида Al_2O_3 за время прохождения импульсной волны сжатия.

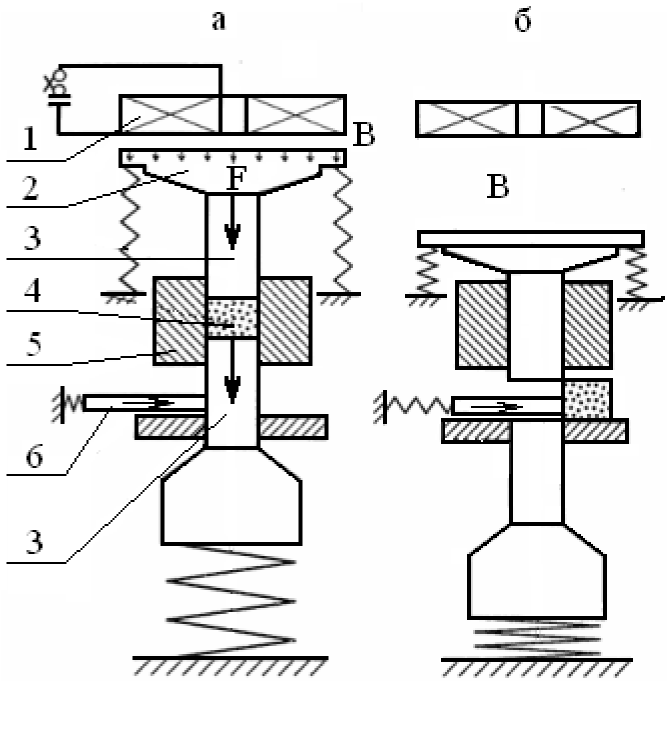


Рис. 26. Схема одноосного магнитно-импульсного прессования:
а – стадия сжатия;
б – стадия выемки готового образца; 1 – индуктор;
2 – концентратор; 3 – верхний и нижний пуансоны;
4 – порошок; 5 – матрица;
6 – устройство выемки образца

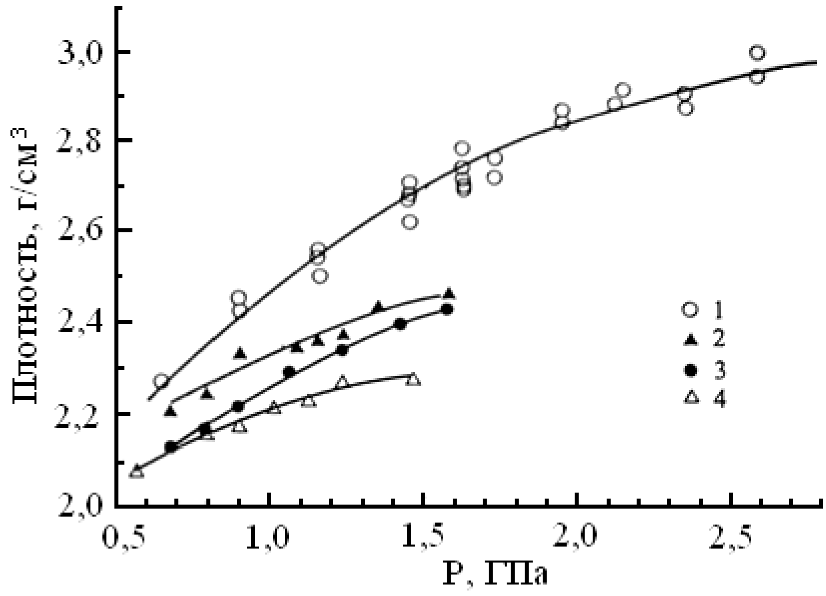


Рис. 27. Зависимость плотности ρ нанокристаллического оксида Al_2O_3 от давления при стационарном и магнитно-импульсном прессовании:
1, 2, 3 – стационарное прессование при температуре 300, 620 и 720 K, соответственно; 4 – магнитно-импульсное прессование

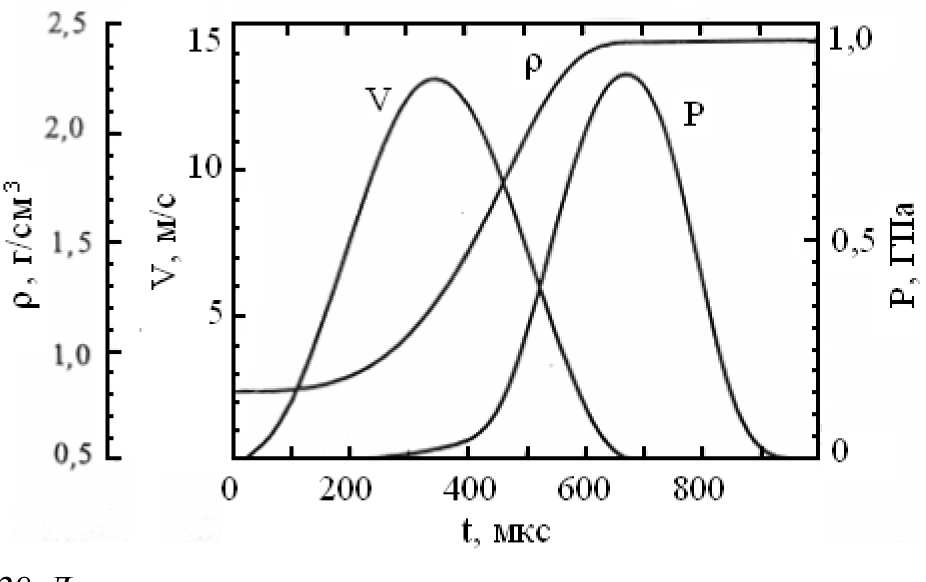


Рис. 28. Динамические параметры магнитного импульсного прессования нанокристаллического оксида Al_2O_3: изменения давления прессования P, скорости сжатия (усадки) V и плотности ρ за время прохождения импульсной волны сжатия

Полученные с помощью электровзрыва порошки нитрида алюминия AlN прессуются магнитно-импульсным методом под давлением 2 ГПа до плотности 95 % от теоретической, а Al_2O_3 – до 86 %.

Магнитно-импульсный метод прессования используется для получения изделий различной формы, причем в большинстве случаев эти изделия не требуют какой-либо дополнительной механической обработки. Метод экологически чист и значительно безопаснее динамических методов, использующих взрывчатые вещества.

В отличие от стационарных методов прессования, импульсные волны сжатия сопровождаются интенсивным разогревом порошка за счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки. Если размер частиц достаточно мал ($D \le 0,3$ мкм), то время их прогрева диффузией тепла с поверхности оказывается заметно меньше характерной длительности импульсных волн сжатия (1–10 мкс). При определенных условиях, подбором параметров волны сжатия, можно реализовать динамическое горячее прессование ультрадисперсного порошка за счет высокой поверхностной энергии последнего. При одинаковой величине давления прессования магнитно-импульсный метод позволяет получать более плотные компактные образцы, чем стационарное прессование.

Магнитно-импульсный метод прессования использован для получения изделий различной формы, причем в большинстве случаев эти изделия не требуют какой-либо дополнительной механической обработки. В частности, при работе со сверхпроводящими оксидными керамиками были получены изделия с плотностью более 95 % от теоретической. В большинстве случаев применение импульсных давлений приводит к более высокой плотности образцов, по сравнению со статическим прессованием, благодаря эффективному преодолению сил межчастичного взаимодействия при быстром движении порошковой среды. Краткость разогрева нанопорошка позволяет уменьшить его рекристаллизацию при высокой температуре и сохранить малый размер частиц.

Магнитно-импульсный метод применялся для прессования НП Al_2O_3 и TiN. Результаты показали, что повышение температуры прессования до ~ 900 K более эффективно, чем увеличение давления при холодном прессовании. При импульсном давлении 4,1 ГПа и температуре 870 K удалось получить компактные образцы нанокристаллического нитрида титана с размером зерен ~ 80 нм и плотностью около 83 % от теоретического значения. Снижение температуры прессования до 720 K сопровождалось уменьшением плотности до 81 %.

Для получения из НП газоплотных керамических труб с внешним диаметром до 15 мм и длиной до 100 мм применяется радиальное магнитно-импульсное прессование. Порошок помещают в цилиндриче-

ский зазор между прочным металлическим стержнем и внешней цилиндрической медной оболочкой. Прессование осуществляется за счет радиального сжатия внешней оболочки импульсным током. Развиваемое импульсное давление может достигать 2 ГПа. В качестве исходного материала использовали нанопорошки Al_2O_3 и Y_2O_3–ZrO_2 со средним размером частиц 10–30 нм. В результате радиального магнитно-импульсного прессования этих НП удалось получить трубы с относительной плотностью керамики более 95 %.

Метод сухого холодного ультразвукового прессования. Перспективным и эффективным методом компактирования керамических НП без применения пластификаторов является сухое холодное ультразвуковое прессование. Воздействие на порошок мощного ультразвука в процессе прессования уменьшает межчастичное трение и трение порошка о стенки пресс-формы, разрушает агломераты и крупные частицы, повышает поверхностную активность частиц порошка и равномерность их распределения по объёму.

Это приводит к повышению плотности спрессованного изделия, ускорению диффузионных процессов, к ограничению роста зерен при следующем спекании и к сохранению наноструктуры. Например, в результате ультразвукового прессования нанопорошка ZrO_2, стабилизированного оксидом Y_2O_3, и последующего спекания образцов на воздухе при температуре 1923 К удалось получить керамику с относительной плотностью около 90 %. Средний размер частиц в исходном НП был около 50 нм. Средний размер зерен в спеченной керамике зависит от мощности ультразвуковых колебаний при прессовании: увеличение мощности ультразвука от 0 до 2 кВт приводит к уменьшению среднего размера зерен от 440 до 200 нм.

Таким образом, имеются несколько методов компактирования НП, с помощью которых можно изготовить прессовки с высокой относительной плотностью и однородностью ее распределения.

В целом, существующие методы компактирования НП и спекания компактных наноматериалов уже позволяют получать высокоплотные изделия сложной формы. Однако сохранить в спеченных наноматериалах тот же малый размер зерен, что и в исходных НП, практически не удается.

В большинстве спечённых наноматериалов размер зерен достигает 200–300 нм, т. е. примерно в 5–10 раз больше, чем в исходных НП. Для сохранения малого размера зерен необходимо уменьшать температуру спекания и сокращать продолжительность спекания, проводить спека-

ние при высоком динамическом или статическом давлении. Нанокристаллические материалы имеют избыток свободной энергии за счет значительного вклада поверхности, поэтому рекристаллизация в них протекает достаточно интенсивно и рост кристаллитов и зерен происходит даже при комнатной температуре.

Рост зерен (собирательная рекристаллизация) происходит в результате химической диффузии, т. е. когда отсутствует градиент концентраций, но имеется отличный от нуля градиент химического потенциала. Разность химического потенциала между зернами разного размера обусловлена вкладом поверхностной энергии в общую энергию зерна. Относительная величина этого вклада тем больше, чем меньше размер зерна, поэтому при прочих равных условиях мелкие зерна обладают избыточной энергией по сравнению с крупными. Отсюда ясно, что термодинамической причиной самопроизвольного роста зерен в гомогенном поликристаллическом веществе является уменьшение общей энергии системы в этом процессе. Вместе с тем, нужно иметь в виду, что рекристаллизация является более сложным процессом, чем диффузия, и не сводится к последней.

Изучению рекристаллизации наноматериалов посвящено довольно много работ. Например, наблюдали рекристаллизацию нанокристаллической меди Cu в результате выдержки при 300 K в течение 5–10 дней (рис. 29).

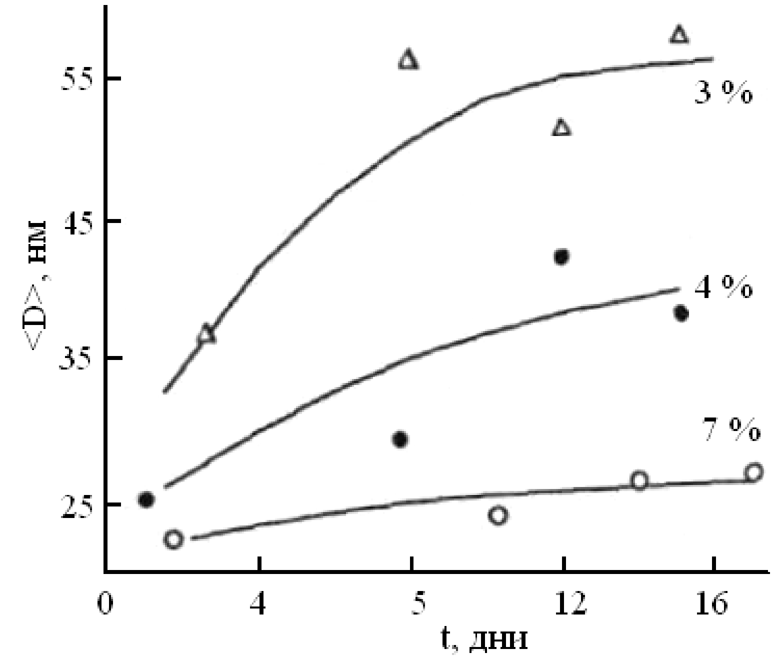


Рис. 29. Кинетика роста зерен (D) нанокристаллической меди Cu, полученной компактированием из нанокристаллического порошка

С учётом интенсивности рекристаллизационных процессов ясно, что роль спекания в получении наноструктурированных материалов очень велика.

Представляет интерес новый метод спекания керамических наноматериалов с помощью сверхвысокочастотного (СВЧ) нагрева. Этот метод основан на сверхвысокочастотном нагреве спекаемого образца. Нагрев осуществляется излучением миллиметрового диапазона (диапазон частот от 24 до 84 ГГц). Объёмное поглощение сверхвысокочастотной энергии обусловливает одновременный равномерный нагрев всего образца, поскольку скорость нагрева не ограничена теплопроводностью, как в традиционных методах спекания. Это позволяет получать спечённую керамику с однородной микроструктурой.

Технологический гиротронный комплекс для высокотемпературной сверхвысокочастотной обработки материалов, разработанный в Институте прикладной физики РАН (Нижний Новгород), показан на рис. 30. Источником микроволнового энергии является гиротрон *1* непрерывного действия с мощностью 10 кВт на частоте 30 ГГц. Электромагнитное излучение из гиротрона формируется в гауссов пучок и передаётся с помощью открытой квазиоптической линии *2* в СВЧ-печь *3*. СВЧ-печь представляет собой сверхмногомодовый цилиндрический резонатор диаметром 50 см и высотой 60 см. Внутри резонатора излучение равномерно распределяется с помощью сферического рассеивателя. Однородное по объёму распределение микроволновой энергии позволяет создать однородный нагрев материала. Температура спекания составляет от 1300 до 2300 К и регулируется с точностью 0,2 К. Применение гиротронного комплекса для СВЧ-спекания керамических материалов заметно снижает риск перегрева.

Микроволновое спекание компактных образцов, имевших относительную плотность 70–80 % и спрессованных из нанопорошков TiO_2 со средним размером частиц 20–30 нм, позволило получить спеченные образцы с относительной плотностью 97–99 %. Средний размер зерен в спеченных образцах равен 200–300 нм.

Компактные образцы Al_2O_3 были получены холодным изостатическим и магнитоимпульсным прессованием нанопорошка со средним размером частиц 26 нм. Относительная плотность спрессованных образцов составляла 52 и 70 %, соответственно. В результате микроволнового спекания с максимальной температурой 1570 и 1770 К удалось получить образцы Al_2O_3 с плотностью 99 % и средним размером кристаллитов ~80 нм.

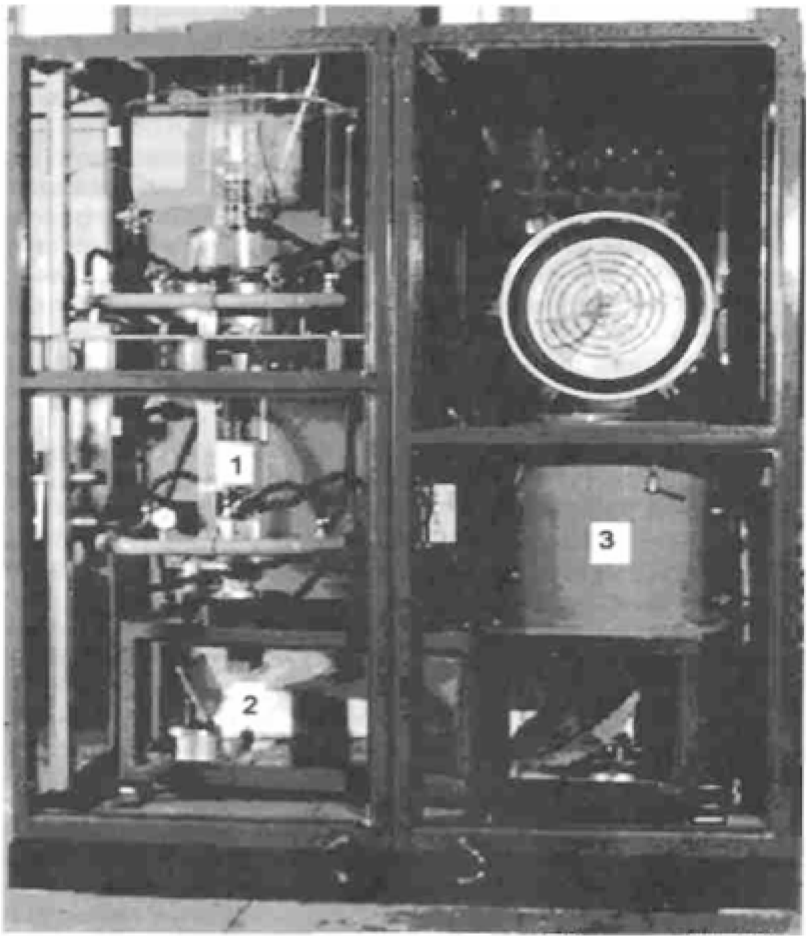


Рис. 30. Гиротронный комплекс для высокотемпературной сверхвысокочастотной обработки материалов:
1 – гиротрон непрерывного действия с мощностью 10 кВт на частоте 30 ГГц; 2 – квазиоптическая линия передачи и преобразования микроволнового излучения в гауссов пучок; 3 – сверхвысокочастотная (СВЧ) печь в виде сверхмногомодового цилиндрического резонатора (Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород)

Традиционные методы спекания не всегда позволяют создать прочное соединение разных керамических материалов. Например, обычными методами нельзя получить механически прочное соединение ZrO_2 и Al_2O_3, что необходимо при создании устройств типа термобарьеров. Применение нанокристаллических материалов и использование микроволнового спекания позволяют решить эту задачу. Соединение ZrO_2 и Al_2O_3 достигается благодаря использованию спеченной прослойки из наноразмерной композитной керамики 60 об. % ZrO_2 – 40 об. % Al_2O_3 со средним размером зерен 100 нм. Относительная плотность прослойки составляет 96–98 % от теоретической плотности. Кратковременный микроволновой нагрев сборки «ZrO_2 /прослойка/ Al_2O_3» до 1700 K обеспечивает высокопрочное соединение оксидов ZrO_2 и Al_2O_3.

Спекание нанопорошков. Спекание – процесс нагрева и выдержки порошковой формовки при температуре ниже точки плавления основного компонента с целью достижения материалом заданных свойств. Спекание – термодинамически активируемый или инициируемый внешним воздействием переход системы контактирующих твердых тел или пористой среды в термодинамически равновесное состояние путем уменьшения площади свободной поверхности.

При спекании порошковых компактов в начальный момент времени частицы соприкасаются лишь на отдельных участках меньшего размера, по сравнению с сечением частицы. При дальнейшей выдержке происходит увеличение площади контакта между частицами и сближение их центров. Однако вследствие того, что одни частицы в местах контакта более благоприятно ориентированы, чем другие, взаимное припекание частиц начинается в разные моменты, следовательно будет наблюдаться временная зависимость числа контактов. Увеличение площади контактов между частицами и сближение центров частиц эквивалентно исчезновению части объема, занятого порами. Определим кинетику спекания нанопорошков.

Для описания кинетики процесса спекания порошковых компактов используется уравнение

$$V_\tau/V_н = \exp(-K\tau^n), \qquad (17)$$

где $V_н$ – начальный объем пор; V_τ – объем пор в момент времени τ. Константа K может быть записана виде

$$K = K_0\exp(-nQ_1/RT), \qquad (18)$$

где K_0 – константа, обычно независящая от температуры; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; Q_1 – энергия активации спекания. После двойного логарифмирования (16) и с учетом (17) получим

$$\ln\ln(V_н/V_\tau) = n\ln K_0 - nQ_1/RT + n\ln\tau. \qquad (19)$$

После дифференцирования при постоянной температуре параметр n можно определить по формуле

$$n = d\ln\ln(V_н/V_\tau)/d\ln\tau. \qquad (20)$$

Соответственно, после дифференцирования по времени, энергию активации спекания можно определить по формуле

$$Q_1 = -(R/n)d\ln\ln(V_н/V_\tau)/dT^{-1}. \qquad (21)$$

Спекание НП в вакууме характеризуется более высокими значениями энергии активации спекания, чем в восстановительной среде (водороде). Спекание можно разделить на два основных вида: спекание

под давлением и без давления. Спекание НП без давления при сравнительно низких температурах не позволяет получить материал с малым размером зерна без пор. При высоких температурах плотность образцов возрастает, но увеличивается размер зерна.

Термодинамическим условием жидкофазного спекания, так же как и твердофазного, является стремление системы к минимальной поверхностной энергии. Основная усадка в процессе жидкофазного спекания при удовлетворительном смачивании твердых частиц жидкостью обусловлена, во-первых, стягиванием и перегруппировкой частиц под действием капиллярных сил жидкой фазы и, во-вторых, переносом материала твердых частиц через жидкую фазу. Наибольшая часть уплотнения достигается в процессе стягивания и перегруппировки твердых частиц.

При жидкофазном спекании систем с взаимодействующими компонентами эффективное уплотнение достигается при меньших количествах жидкой фазы вследствие дополнительной, но более медленной усадки за счет перекристаллизации через жидкую фазу и диспергирования крупных частиц при проникновении расплава по границе зерен, подстройке их формы и коалесценции за счет растворения и осаждения. Значительное влияние на окончательное уплотнение при жидкофазном спекании систем с взаимодействующими компонентами оказывает процесс аккомодации формы сближающихся твердых частиц. Это особенно важно при малых количествах жидкой фазы.

Спекание НП под давлением – это одновременное прессование и спекание порошков (горячее прессование). Для получения плотных материалов с нанокристаллической структурой используют методы спекания под давлением: горячее прессование при статических или динамических нагрузках, горячую экструзию и горячую прокатку. При спекании происходит диффузионный массоперенос к перешейку между частицами. При горячем прессовании к действующим механизмам спекания добавляется пластическое деформирование частиц под действием внешнего давления. Это приводит к существенному повышению скорости уплотнения, достижению более высокой плотности материала и, вследствие этого, к повышению механических свойств. При спекании и горячем прессовании наряду с уплотнением протекают процессы возврата и рекристаллизации. Повышение давления при горячем прессовании может привести к снижению температуры и тем самым затормозить процесс рекристаллизации, что способствует сохранению наноструктуры. Поэтому спекание под давлением прессовок из НП дает возможность не только уплотнить прессовки до практически беспористого состояния, но и сохранить наноструктуру материалов.

В отличие от спекания, горячее прессование проводят с использованием специальной оснастки на более сложном оборудовании. Особенно эффективны методы спекания под давлением для изготовления трудно спекаемых материалов, например тугоплавких соединений и композиционных материалов. Выбор конкретного метода спекания под давлением для определенного материала зависит от вида входящих в него компонентов, формы и размеров изделия, температуры процесса, совместимости формируемого материала с материалом оснастки для прессования.

Ниже приведены результаты исследований спекания электровзрывных НП, проводимых на кафедре материаловедения в машиностроении Томского политехнического университета.

Как уже отмечалось, нанопорошки металлических материалов, в сравнении с грубодисперсными, обладают совершенно иными свойствами. Процесс уплотнения при спекании связан с повышенной диффузионной и химической активностью НП. При уменьшении линейных размеров кристаллических частиц менее 1 мкм наблюдаются изменения физических свойств порошков, а для частиц с характерным размером менее 300 нм качественно изменяются их свойства: устойчивым становится иной тип кристаллической структуры, например, α-Fe переходит в γ-Fe, снижаются температуры фазовых переходов, снижается теплопроводность и др. В связи с этим, существенно меняется их поведение при формовании и спекании. Теоретический и практический интерес представляет исследование этих изменений и возможностей использования НП в технологиях порошковой металлургии.

Целью исследований являлось изучение процессов формования и спекания нанодисперсных электровзрывных порошков железа, вольфрама, молибдена, а также исследование структуры и свойств полученных из этих порошков спеченных материалов.

Среднеповерхностный диаметр частиц НП железа составлял 140 нм. Для сравнения исследовали формование и спекание грубодисперсного порошка ПЖ3. Порошок ПЖ3 подвергали отжигу в вакуумной печи при 750 °С в течение 1 ч. Отожженный порошок разделяли на фракции на стандартных ситах, в работе использовали фракцию −160+100. Навески порошков массой 4 г компактировали путем одностороннего статического сухого прессования в стальной пресс-форме при давлениях 100–600 МПа. Прессовки спекали в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16И4 при гомологических температурах 0,4...0,85. Время изотермической выдержки составляло 1 ч. Методом гидростатического

взвешивания определяли плотность спеченных образцов и твердость НВ с использованием твердомера Бринелля (нагрузка 2500 Н, диаметр шарика 5 мм). Определяли остаточную пористость, исследовали характер и распределение пор на нетравленых микрошлифах. Металлографические исследования травленых микрошлифов проводили с помощью микроскопа «Неофот-21». Фазовый состав порошков и спеченных изделий исследовали с использованием дифрактометра ДРОН-3.0 ($Cu_{K\alpha}$).

На рис. 31 представлены зависимости плотности прессовок из нанодисперсного и обычного порошка железа от давления прессования. Видно, что плотность прессовок из нанодисперсного порошка значительно ниже, чем из обычного порошка при одинаковом давлении прессования.

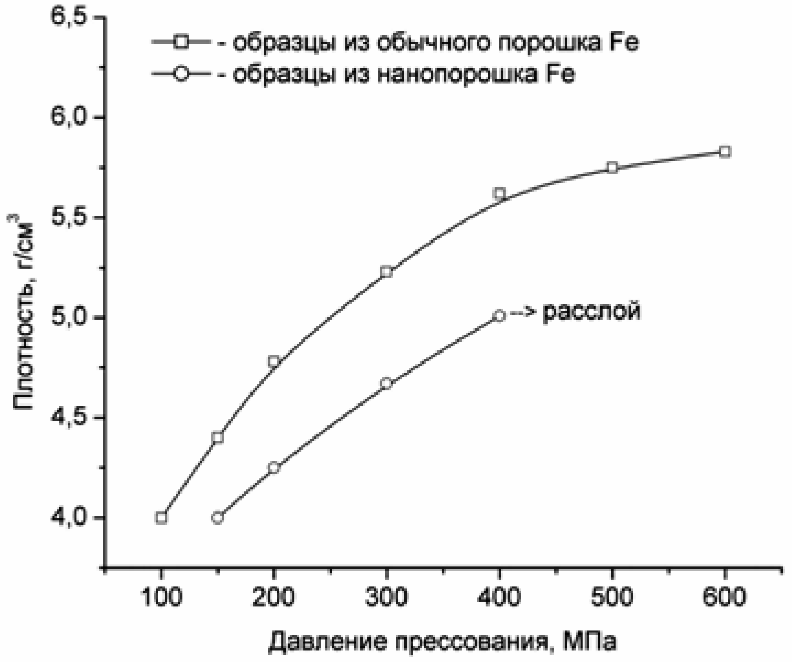
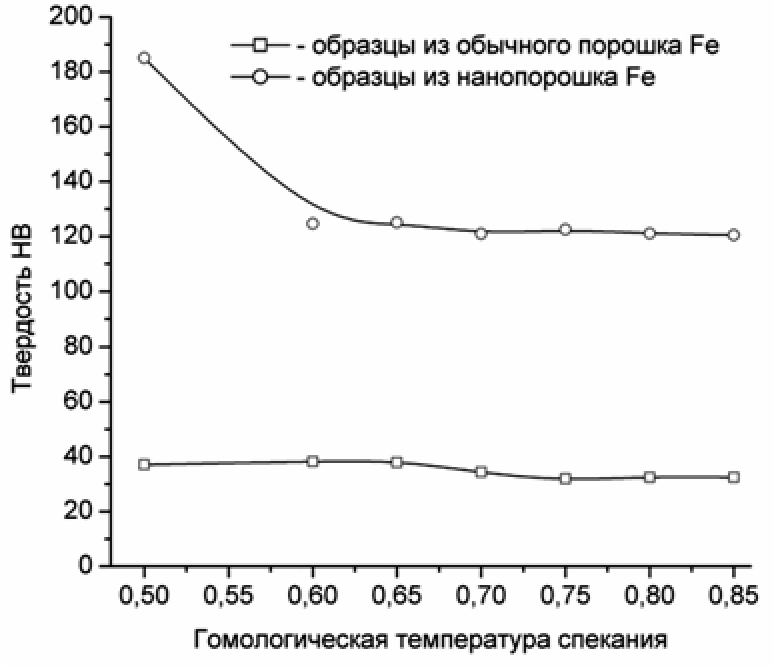
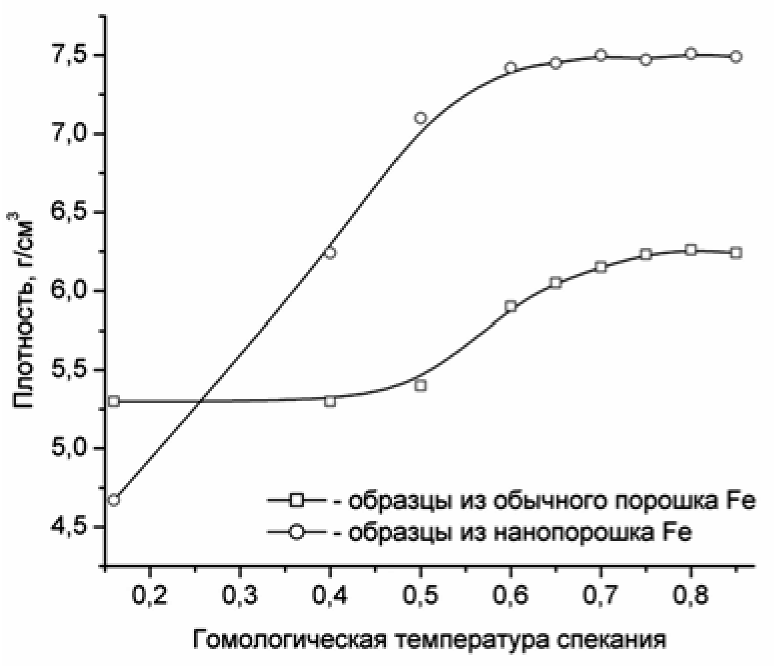


Рис. 31. Зависимость плотности прессовок от давления прессования

На рис. 32 приведены зависимости плотности и твердости образцов, спеченных из порошка ПЖ 3 и нанодисперсного порошка железа, от температуры. Видно, что образцы из нанодисперсного порошка практически во всем интервале исследованных температур имеют существенно более высокую плотность. Уже при 0,5 $T_{пл}$ прессовки из нанопорошка спекаются до высокой плотности (относительная плотность 94 %), которая не достигается при спекании обычного порошка, даже при 0,85 $T_{пл}$. Твердость образцов, спеченных из нанопорошка, существенно выше, чем образцов, спеченных из ПЖ 3, во всем исследованном диапазоне температур спекания.



а



б

Рис. 32. Зависимость твердости (а) и плотности (б) образцов от температуры спекания

На рис. 33 и 34 приведены фотографии нетравленных и травленных в 5%-м растворе HNO_3 шлифов спеченных образцов. Основной структурной составляющей всех исследованных образцов является железо. Пористость образцов из технического порошка ПЖ 3 существенно

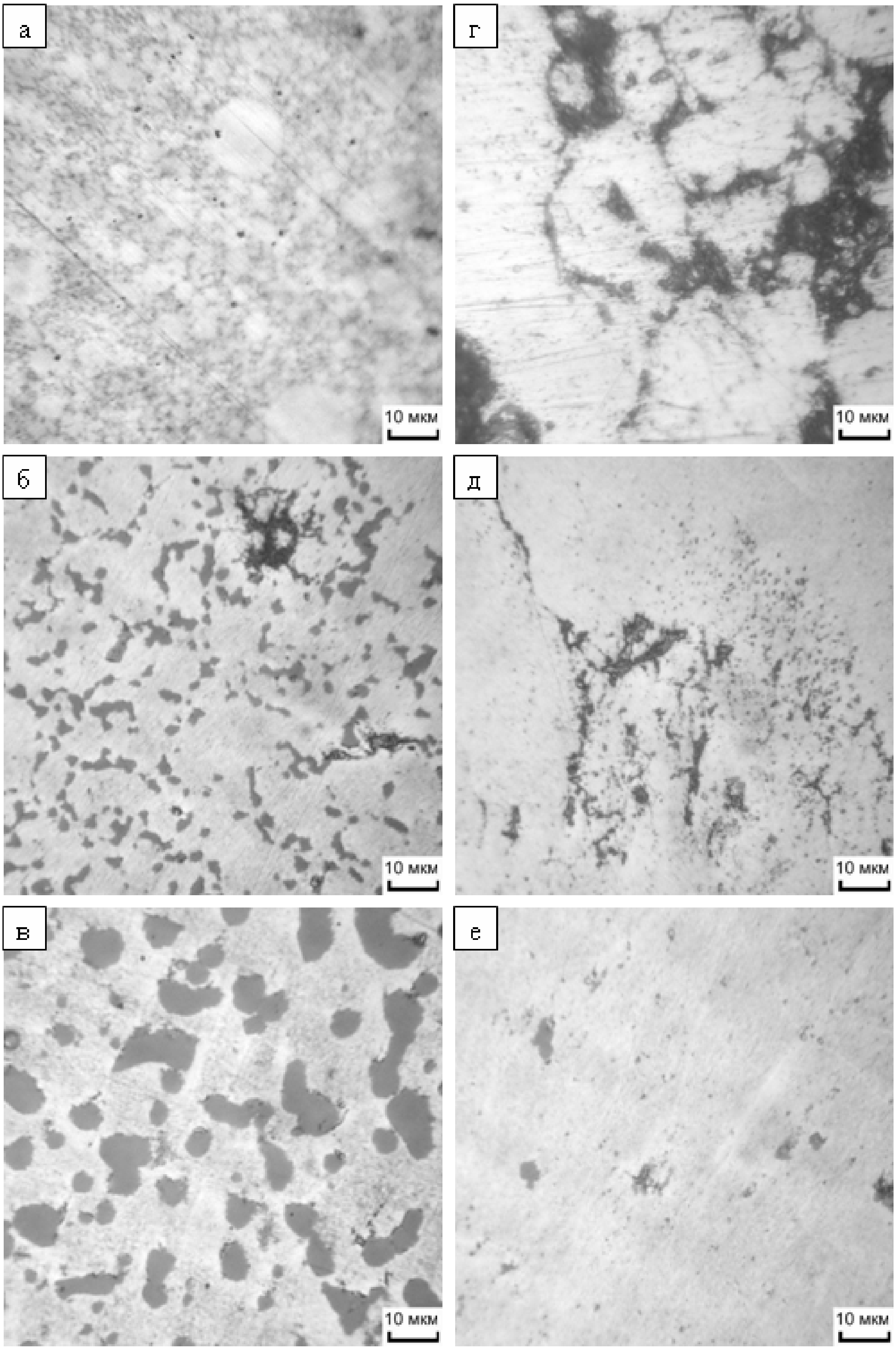


Рис. 33. Микрофотографии нетравленных шлифов спеченных образцов:
а, б, в – из нанопорошка; г, д, е – из ПЖ 3; а, г – 0,5 $T_{пл}$*; б, д – 0,7* $T_{пл}$*; в, е – 0,85* $T_{пл}$

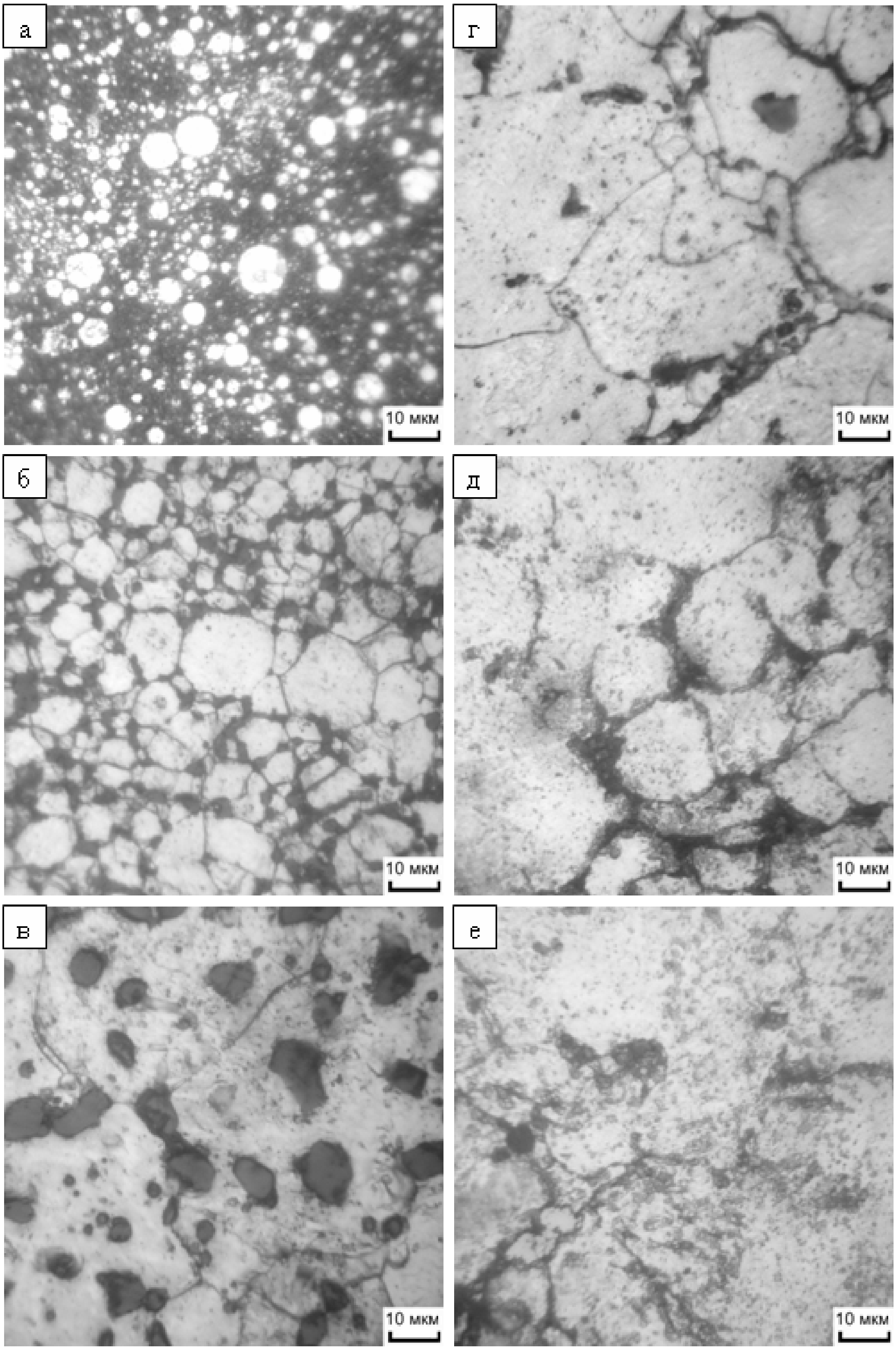
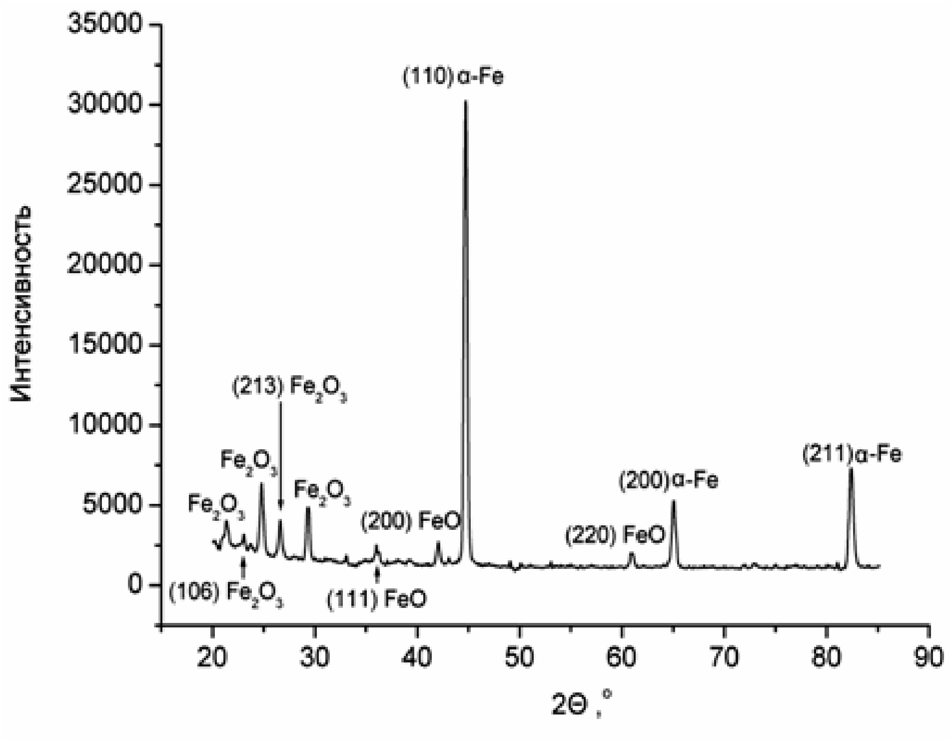


Рис. 34. Микрофотографии травленных шлифов спеченных образцов:
а, б, в – из нанопорошка; г, д, е – из ПЖ 3; а, г – 0,5 $T_{пл}$; б, д – 0,7 $T_{пл}$; в, е – 0,85 $T_{пл}$

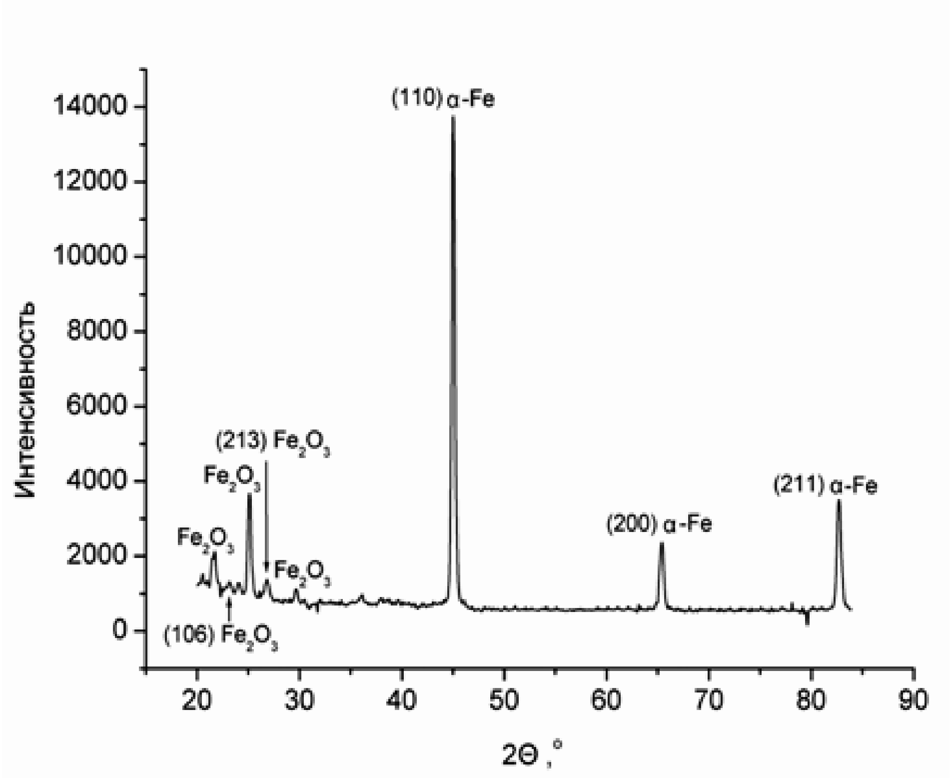
больше, чем образцов из нанопорошка. С увеличением температуры спекания эта разница несколько уменьшается. Размер пор у образцов из нанопорошка при всех температурах спекания на порядки меньше, чем у образцов из технического порошка. Во всех образцах, как это видно на рис. 33, наблюдается значительное количество серой составляющей, представляющей, очевидно, оксиды железа. Это подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рис. 35). Нанопорошок железа содержит значительное количество Fe_2O_3 (рис. 35, *а*), которое сохраняется после спекания. В спеченном при высокой температуре образце наблюдается восстановление части Fe_2O_3 до FeO (рис. 35, *в*). В образцах, спеченных из технического порошка ПЖ 3, оксидов меньше.

На фотографиях травленых шлифов видно, что образцы, спеченные из нанопорошка при гомологических температурах спекания до 0,85, имеют мелкозернистую структуру. При спекании прессовок из нанопорошка железа при гомологической температуре 0,5 в спеченных образцах сохраняется наноструктура. В то же время в структуре присутствует значительное количество сфероидных зерен размером 1–10 мкм, являющихся дисперсными частицами, входившими в состав исходного нанопорошка железа (рис. 34, *а*). Эти сфероиды окружены субмикронными и нанодисперсными зернами, которые с помощью оптической микроскопии не выявляются. На фотографии микроструктуры образца из порошка ПЖ 3, спеченного при 0,5 $T_{пл}$ (рис. 34, *б*), видны широкие границы между неспекшимися частицами, а также внутричастичные зерна размером 30–50 мкм. С повышением температуры спекания размер зерен, составляющих структуру образцов, спеченных из исходного нанопорошка железа, увеличивается, достигая 50 мкм при 0,85 $T_{пл}$. Широкие межчастичные границы в структуре образцов, спеченных из порошка ПЖ 3, залечиваются и разница в дисперсности структуры образцов из нанопорошка и технического порошка ПЖ 3 уменьшается.

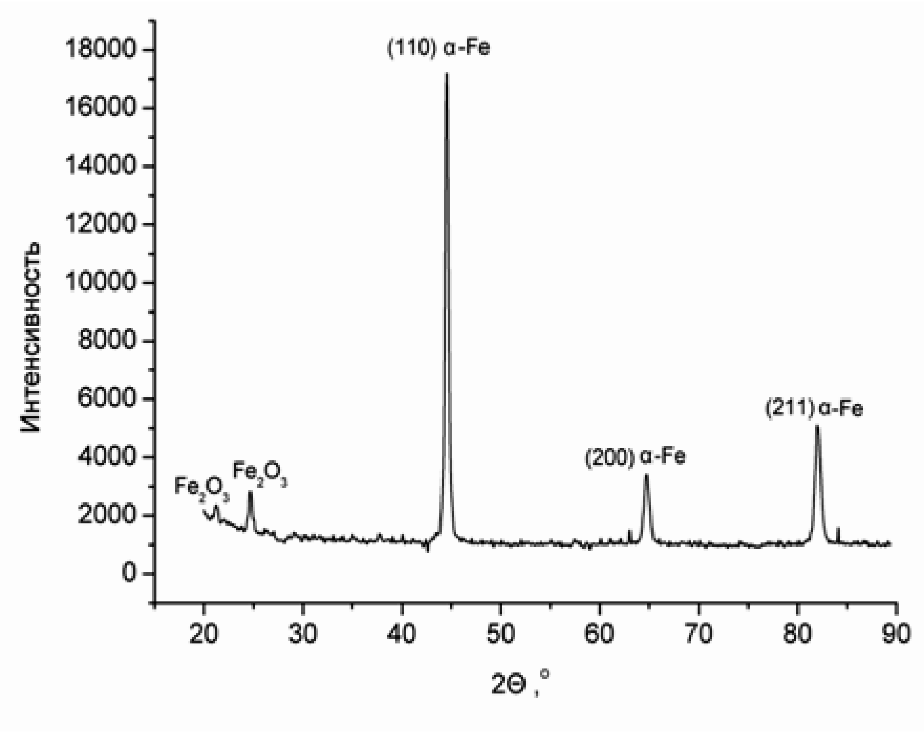
Таким образом, анализ диаграмм прессования показывает, что НП железа значительно хуже прессуется и уплотняется сухим одноосным статическим прессованием по сравнению с порошком железа ПЖ 3. Такой эффект объясняется следующими причинами. Во-первых, НП обладают высокой степенью искаженности кристаллической структуры и низкой плотностью дислокаций, вследствие чего процессы пластического течения в них при прессовании затруднены. Во-вторых, порошки в нанодисперсном состоянии содержат значительные количества адсорбированных примесей, которые при прессовании остаются в образце: их содержание может составлять 3–4 мас. %. Наконец, при прессовании


35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
Интенсивность
(110) α-Fe
(213) Fe_2O_3
Fe_2O_3
Fe_2O_3
Fe_2O_3
(200) FeO
(220) FeO
(200) α-Fe
(211) α-Fe
(106) Fe_2O_3
(111) FeO
20
30
40
50
60
70
80
90
2Θ ,°

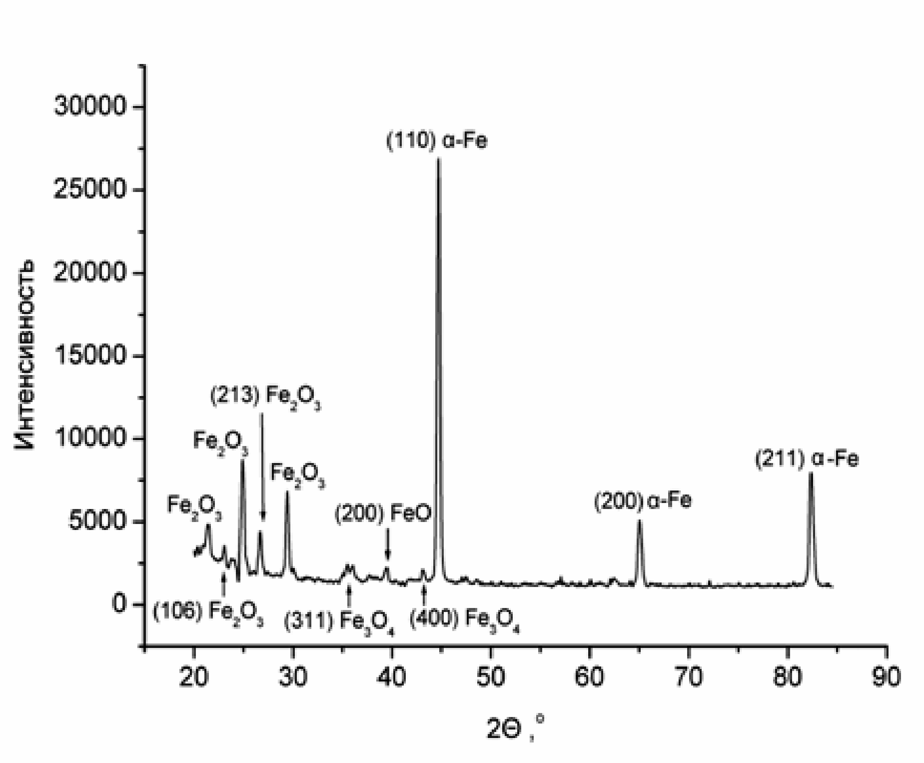
а


14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
Интенсивность
(110) α-Fe
(213) Fe_2O_3
Fe_2O_3
Fe_2O_3
Fe_2O_3
(200) α-Fe
(211) α-Fe
(106) Fe_2O_3
20
30
40
50
60
70
80
90
2Θ ,°

б



в



г

Рис. 35. Рентгенограммы спеченных образцов:
а, б, в – из нанопорошка; г – из ПЖ 3; а – прессовка; б – 0,5 $T_{пл}$; в, г – 0,85 $T_{пл}$

НП существенны потери усилия прессования на преодоление внутреннего трения, поскольку данные порошки обладают высокой удельной поверхностью. Установлено, что для прессовок НП железа, полученных при давлениях прессования свыше 400 МПа, характерно расслоение. Железный порошок обычной дисперсности имеет хорошую прессуемость во всем диапазоне исследованных давлений прессования.

Результаты исследования процессов уплотнения при спекании показывают, что спекание НП железа является активированным. Интенсивное уплотнение прессовок из НП начинается уже при гомологической температуре 0,4, в отличие от образцов из порошка ПЖ 3, заметная усадка которых наблюдается только при гомологической температуре 0,6. При 0,5 $T_{пл}$ прессовки из НП спекаются до относительной плотности 94 %, которая не достигается при спекании обычного порошка даже при 0,85 $T_{пл}$. Эти результаты свидетельствуют о том, что при спекании НП железа при относительно низких температурах, когда массоперенос не может происходить путем объемной диффузии и пластического течения материала, механизм уплотнения прессовок обусловлен главным образом поверхностной диффузией атомов железа. Однако следует учитывать то, что в НП и объемная диффузия может быть значительной при гомологических температурах 0,4–0,6.

Поток поверхностной диффузии может быть увеличен на 2–3 порядка, если на поверхности наночастиц порошка железа при его спекании образуется восстановленный из оксидных пленок нанослой металла с неравновесной искаженной решеткой за счет протекания реакции (эффект Хедвалла):

$$Fe + Fe_2O_3 \rightarrow 3FeO. \qquad (22)$$

Это является дополнительным вкладом в активирование процесса образования и роста межчастичных контактов при спекании, сфероидизацию пор, что приводит к получению спеченного материала с повышенными физико-механическими характеристиками. Наличие в исследуемом НП железа Fe_2O_3 и его восстановление в процессе спекания до FeO подтверждается результатами рентгенофазового анализа.

Для оценки эффективной энергии активации спекания использовали уравнение Аррениуса:

$$\frac{\Delta\rho}{\Delta\tau} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \qquad (23)$$

которое описывает зависимость скорости спекания от температуры. Здесь $\Delta\rho$ – степень уплотнения прессовки при спекании при темпера-

туре T; $\Delta\tau$ – время спекания. Время спекания $\Delta\tau$ при разных температурах принимается одинаковым. Записывая уравнения Аррениуса для температур T_1 и T_2, логарифмируя и вычитая почленно, получим выражение для определения энергии активации спекания:

$$E_a = \frac{R(T_2 T_1)}{T_2 - T_1} \ln \frac{\Delta\rho_2}{\Delta\rho_1}, \tag{24}$$

где $\Delta\rho_1$ и $\Delta\rho_2$ – степени уплотнения прессовки в процессе спекания при температуре T_1 и T_2, соответственно.

В расчетах принимали $T_1 = 906$ K и $T_2 = 1268$ K, что соответствует гомологическим температурам спекания 0,5 и 0,7. В этом интервале температур уплотнение максимально (рис. 32, *б*). Степень уплотнения спекаемых образцов $\Delta\rho$ принимали как разность плотности, достигаемой спеканием при указанной температуре, и плотности прессовки. Рассчитанное таким образом значение энергии активации спекания образцов из ПЖ 3 составило 56 кДж/моль, образцов из НП железа – 31 кДж/моль.

Итак, в результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Было показано, что электровзрывной НП железа имеет низкие технологические характеристики: прессовки формуются в интервале давлений 200–350 МПа до относительной плотности не выше 60 %. Это объясняется повышенной жесткостью наночастиц и значительными потерями усилия прессования на преодоление внутреннего трения. Для получения качественных прессовок в НП железа следует вводить пластификатор.
2. Установлено, что спекание НП железа является активированным. Интенсивное уплотнение прессовок из нанопорошка начинается уже при гомологической температуре 0,4, а при 0,5 $T_{пл}$ прессовки из нанопорошка спекаются до относительной плотности 94 %, которая не достигается при спекании обычного порошка даже при 0,85 $T_{пл}$. Механизм уплотнения прессовок на начальной стадии спекания обусловлен поверхностной диффузией атомов железа, которая, в свою очередь, дополнительно интенсифицируется восстановлением оксида железа (III) до оксида железа (II) на поверхности спекаемых наночастиц Fe. Расчет эффективной энергии активации спекания подтверждает, что спекание НП железа является активированным: значение энергии активации спекания образцов из ПЖ 3 составило 56 кДж/моль, образцов из НП железа – 31 кДж/моль.

3. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что электровзрывной НП железа в исходном состоянии содержит значительное количество Fe_2O_3, которое сохраняется после спекания. При спекании происходит восстановление части Fe_2O_3 до FeO.
4. Показано, что при спекании прессовок из нанопорошка железа при гомологической температуре 0,5 в спеченных образцах сохраняется наноструктура в сочетании со сфероидными зернами размером 1—10 мкм, являющихся дисперсными частицами, входящими в состав исходного НП железа. С повышением температуры спекания размер зерен, составляющих структуру образцов, спеченных из исходного нанопорошка железа, увеличивается, достигая 50 мкм при 0,85 $T_{пл}$, разница в дисперсности структуры образцов из НП и порошка ПЖ 3 уменьшается.
5. Активированное спекание НП железа приводит к получению спеченных образцов с повышенными физико-механическими характеристиками. Так, твердость HB образцов, спеченных из нанопорошка железа в 3—4,5 раза выше, чем у спеченных порошка ПЖ 3.

Активированное спекание НП тугоплавких металлов. Тугоплавкие металлы и сплавы на их основе, благодаря высокой жаропрочности, находят все более широкое применение во многих отраслях промышленного производства: в космической технике, ракето- и самолетостроении, металлургии, энергетике, химической промышленности и т. д. Вследствие высокой температуры плавления эти материалы и изделия из них производят практически только методами порошковой металлургии. В связи с этим, существенный теоретический и практический интерес представляет исследование возможности активации процесса спекания тугоплавких металлов с целью повышения плотности спеченных изделий, получения более мелкозернистой структуры и улучшения их эксплуатационных характеристик. Известно, что поведение НП при прессовании и спекании существенно отличается от поведения порошков, обычно использующихся в порошковой металлургии. НП хуже прессуются, но значительно активнее ведут себя при спекании.

Целью работы было исследование процессов формования и спекания вольфрама с добавками нанодисперсных вольфрама и никеля, оценка структуры и механических свойств спеченных материалов. Поскольку известно активирующее влияние никеля на процесс спекания вольфрама, в работе исследовали спекание композиций на основе вольфрама с добавкой НП никеля.

Для исследований использовали порошки вольфрама без добавок и вольфрама, легированного 0,2 мас. % Ni, дисперсностью до 40 мкм, а

также нанодисперсные электровзрывные порошки W и Ni с диаметром частиц до 100 нм. Используемые в работе НП были получены с помощью электрического взрыва проводников в газообразном аргоне. Фотография НП приведена на рис. 36. Порошки грубодисперсного вольфрама отжигали при давлении ~10^{-3} Па и 750 °С в течение 2 ч, после чего отсеивали фракцию с размером частиц до 40 мкм, которую и использовали для исследований. Смешивание порошков вольфрама с нанопорошками W и Ni проводили в турбулентном смесителе С. 20 «Турбула» (г. Санкт-Петербург) в этиловом спирте, время смешивания – 30 мин. Были приготовлены порошковые шихты составов, указанных в табл. 4. После смешивания в порошковые шихты добавляли пластификатор – каучук в количестве 1,5 мас. % – для повышения уплотняемости и формуемости.

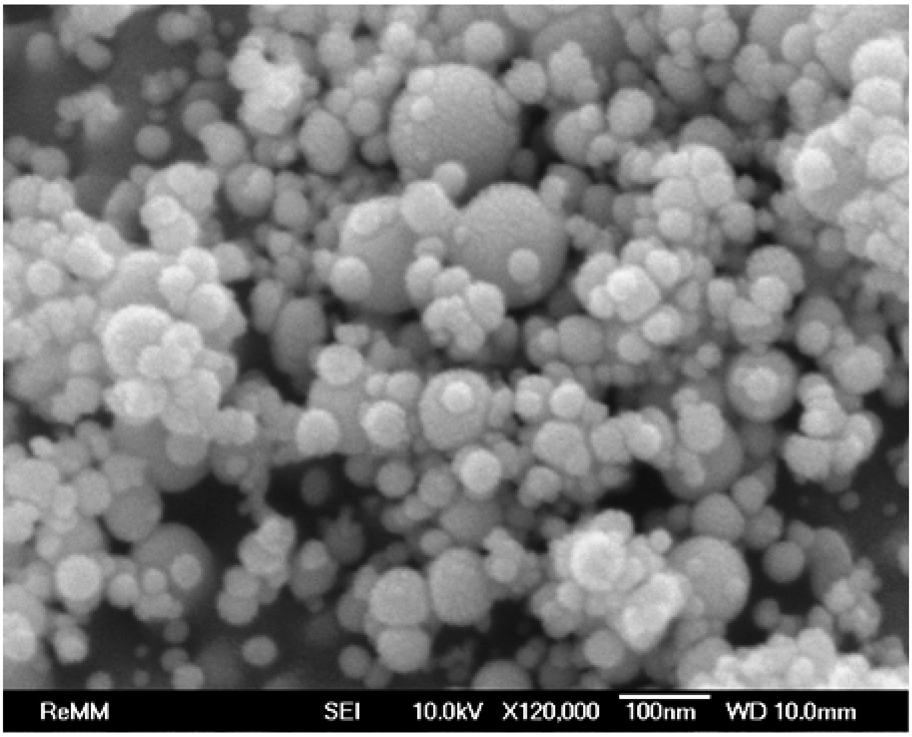


Рис. 36. Фотография НП вольфрама

Каучук растворяли в бензине, затем добавляли в приготовленные смеси порошков в требуемом количестве и перемешивали до получения гомогенной пластифицированной смеси. После сушки при 80 °С смесь протирали на протирочном сите с размером ячейки 250 мкм для получения однородного пластифицированного порошка. Подготовленные таким образом порошковые смеси массой 5, 7, 10 г, в зависимости от состава, формовали в условиях одностороннего статического прессования в стальной пресс-форме с внутренним диаметром матрицы 12,65 мм при давлении 200 МПа на гидравлическом прессе.

Таблица 4

Состав порошковых шихт для исследований

№ п/п	Содержание порошка в смеси, мас. %			
	W (0,2 % Ni)	W	НП W	НП Ni
1	100	–	–	–
2	95	–	5	–
3	90	–	10	–
4	80	–	20	–
5	0	–	100	–
6	–	99	–	1
7	–	98	–	2
8	–	95	–	5
9	–	–	100	0
10	–	–	99	1

Прессовки спекали при давлении ~10^{-3} Па и температуре 1450 °С. Время изотермической выдержки составляло 1 ч. Путем геометрических измерений и взвешивания определяли плотность ($\rho_{сп}$) и относительную плотность (Θ), усадку (*У*) и микротвердость (*HV*) на твердомере ПМТ-3 при нагрузке 1 Н спеченных образцов. Из образцов изготавливали микрошлифы, оценивали остаточную пористость, исследовали характер и распределение пор.

На рис. 37 приведены результаты измерения плотности и микротвердости спеченных образцов из порошка W (0,2 мас. % Ni) с различным содержанием нанодисперсного порошка W.

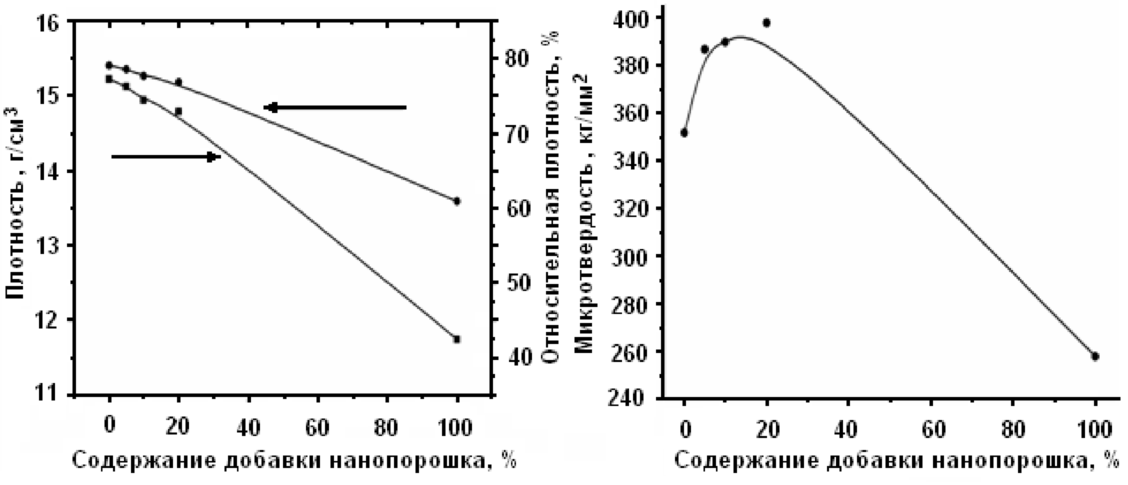


Рис. 37. Зависимость кажущейся плотности (а) и микротвердости (б) спеченных образцов вольфрама W (0,2 мас. % Ni) от содержания добавки НП вольфрама

В табл. 5 приведены результаты расчета усадки плотности и измерения микротвердости образцов. На рис. 38 показана зависимость усадки при спекании от количества НП вольфрама в шихте. Из представленных данных видно, что плотность спеченных образцов с увеличением содержания добавки НП W в пределах до 10 % при одинаковом давлении прессования и температуре спекания практически не меняется, при дальнейшем увеличении содержания добавленного НП плотность значительно понижается. Усадка с увеличением содержания добавки НП вольфрама в пределах до 10 % при спекании также практически не меняется, но при дальнейшем увеличении содержания добавленного НП резко уменьшается.

Таблица 5

Плотность, усадка и микротвердость спеченных вольфрамовых образцов W (0,2 мас. % Ni), $\rho_т = 19{,}3$ г/см^3

Добавка НП W, %	$\rho_{сп}$, г/см^3	Θ, %	*У*, %	*HV*, МПа
0	15,22	78,86	15,83	3520
5	15,11	78,29	15,35	3870
10	14,94	77,41	15,83	3900
20	14,79	76,63	12,6	3980
100	11,75	60,88	1,57	2580

Микротвердость спеченного материала при добавлении до 20 % НП вольфрама несколько повышается, но при дальнейшем увеличении содержания добавки она уменьшается, что, очевидно, обусловлено указанным выше уменьшением плотности (табл. 5).

На рис. 39 и 40 и в табл. 6 приведены результаты исследований по влиянию добавки нанодисперсного порошка никеля на спекание вольфрама. Эти результаты показывают, что с увеличением добавки НП никеля до 1 % усадка прессовок значительно увеличивается.

Таблица 6

Плотность, усадка и микротвердость образцов вольфрамовых образцов с добавками НП никеля

Добавка НП Ni, %	$\rho_т$, г/см^3	$\rho_{сп}$, г/см^3	Θ, %	*У*, %	*HV*, МПа
0	19,30	10,06	52,12	1,02	2140
1	19,08	16,59	86,95	12,52	3310
2	18,86	16,06	85,15	12,13	3200
5	18,23	15,77	86,51	12,05	3130

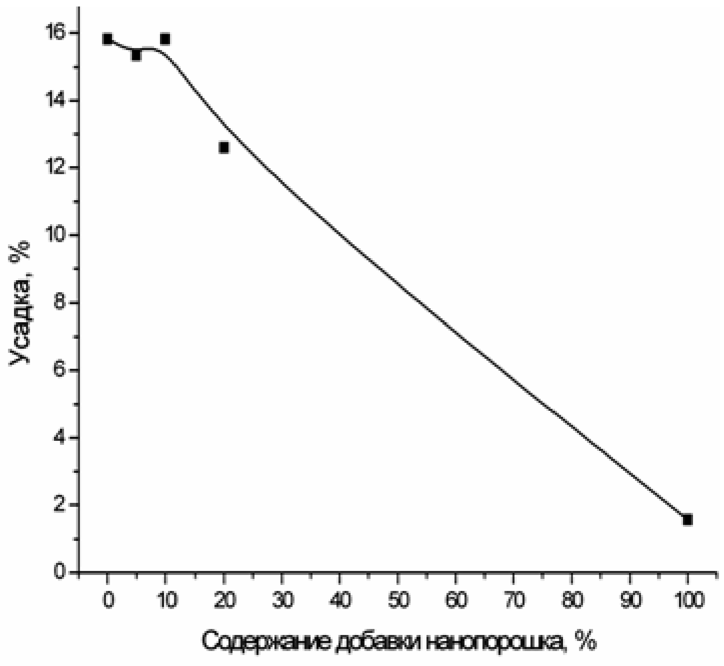


Рис. 38. Зависимость усадки спеченных образцов вольфрама W (0,2 мас. % Ni) от содержания добавки НП вольфрама

При дальнейшем увеличении добавляемого НП никеля усадка заметно не меняется. Аналогично плотность спеченного материала зависит от количества добавки: до концентрации 1–2 мас. % никеля она существенно повышается, а далее практически не меняется. Такой же характер имеет зависимость микротвердости спеченных образцов от количества добавки НП никеля.

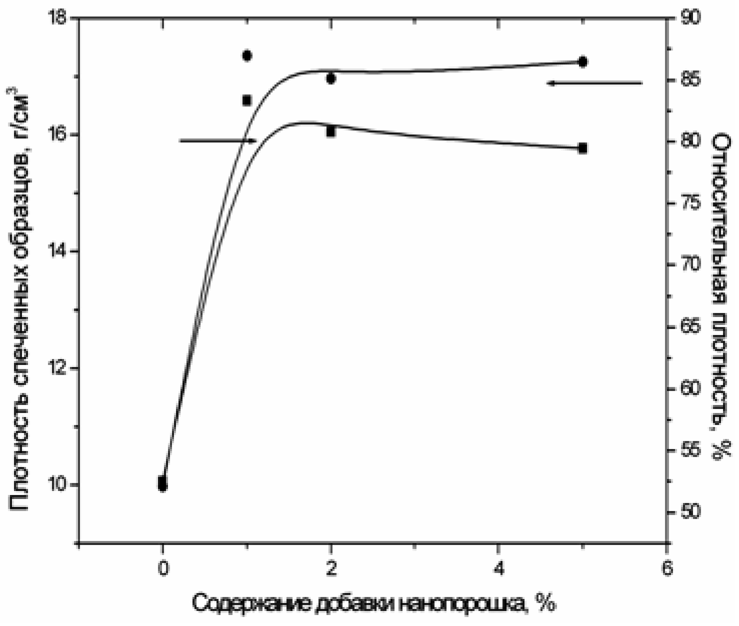


Рис. 39. Зависимость плотности спеченных образцов вольфрама от содержания добавки НП никеля

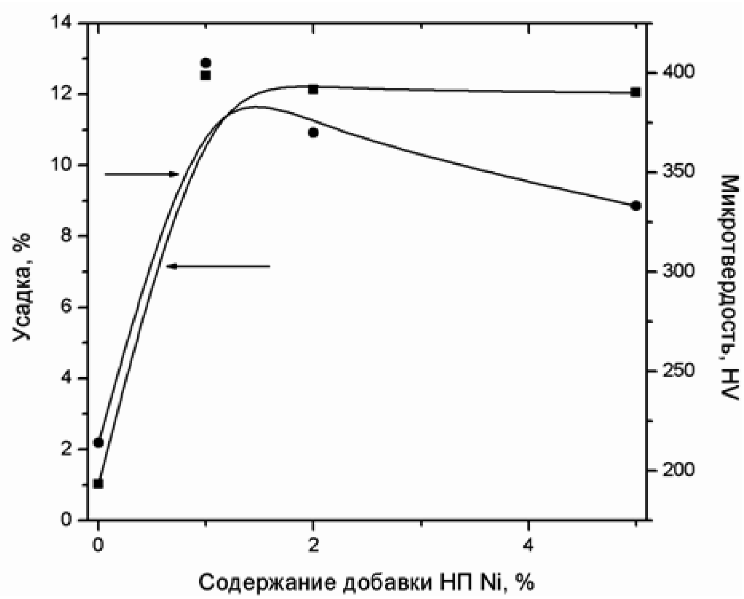
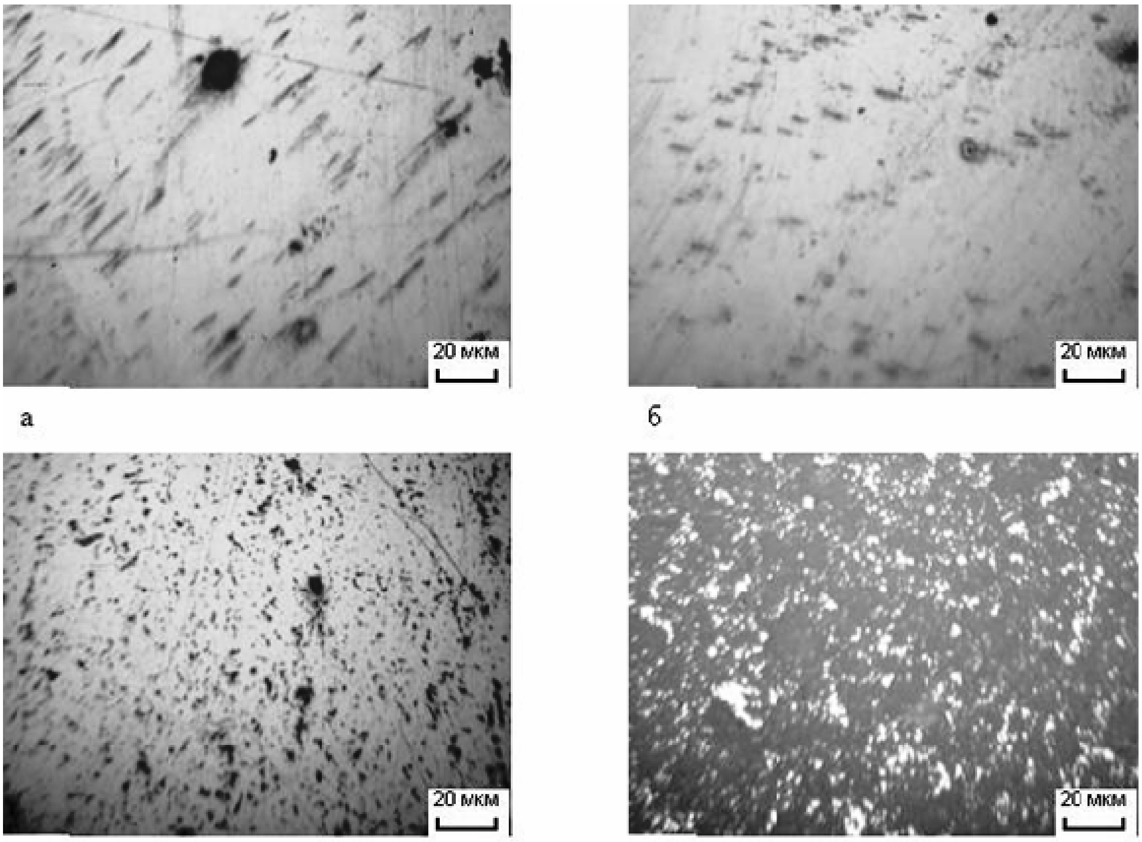


Рис. 40. Зависимость усадки и микротвердости спеченных образцов вольфрама от содержания добавки НП никеля

Зависимость, приведенная на рис. 40, *а*, показывают, что с увеличением добавки НП никеля усадка спеченных вольфрамовых образцов повышается. Вольфрамовые образцы с добавкой НП Ni имеют повышенную микротвердость, по сравнению с образцами из вольфрама без добавок (рис. 40, *б*). Это объясняется увеличением плотности спеченного материала. Из приведенных зависимостей можно сделать вывод, что оптимальное количество добавки НП никеля составляет 1...2 мас. %.

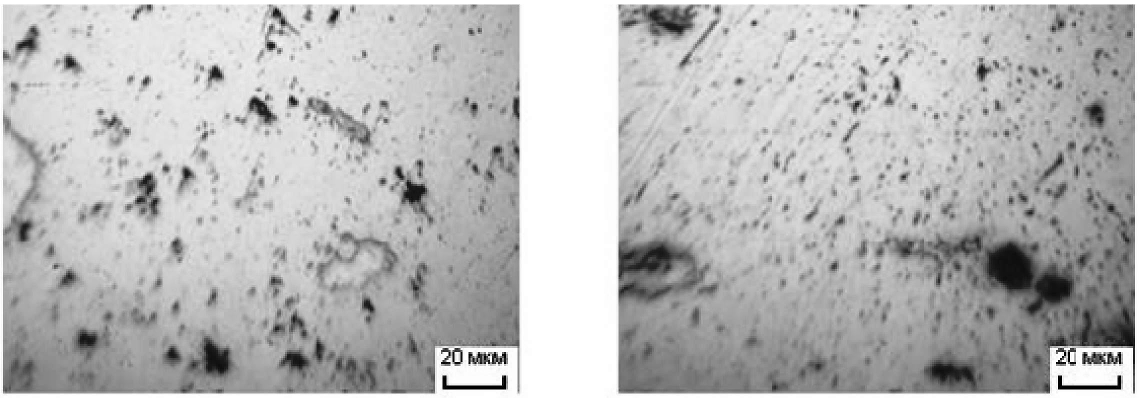
На нетравленых микрошлифах определяли остаточную пористость, исследовали характер и распределение пор по размерам. На рис. 41 видно, что пористость образцов, спеченных из легированного никелем порошка вольфрама (0,2 мас. % Ni), повышается с увеличением добавки НП вольфрама. Эти результаты подтверждают зависимость плотности данных материалов от добавки НП вольфрама. Прессовки из НП вольфрама без добавок при температуре 1450 °С не спекаются до высокой плотности. По-видимому, эта температура ($0,47T_{пл}$) недостаточна для спекания даже нанодисперсного порошка вольфрама. Кроме того, это может быть связано с тем, что данные порошки вольфрама при их получении загрязнены углеродом, и частицы окислены с поверхности. Это подтверждается металлографическими исследованиями (рис. 41, *г*).

Пористость образцов, спеченных из грубодисперсного порошка вольфрама с добавками НП Ni, минимальна при содержании НП никеля 1...2 мас. % (рис. 42, *а*). При увеличении содержания добавки пористость повышается.



в г

Рис. 41. *Фотографии микрошлифов образцов вольфрама W (0,2 мас. % Ni), спеченных с добавками НП вольфрама, %: а) 0; б) 5; в) 20; г) 100*



а б

Рис. 42. Фотографии микрошлифов спеченных образцов порошков вольфрама с добавкой 1 % НП никеля:

а) грубодисперсный порошок; б) НП

Добавка 1 % НП никеля к НП вольфрама значительно активирует процесс спекания: относительная плотность образцов, спеченных из смеси данного состава, достигает 82 %. В табл. 7 приведены результаты

исследований по спеканию НП вольфрама и по влиянию на этот процесс добавки 1 % НП никеля. Фотография шлифа образца, спеченного из данного материала, представлена на рис. 42, *б*. Образцы, спрессованные и спеченные из порошковой смеси 99 % НП W – 1 % НП Ni, имеют микротвердость более 4000 МПа.

Таблица 7

Плотность, усадка и микротвердость образцов, спеченных из НП вольфрама и никеля

Состав	$\rho_т$, г/см^3	$\rho_{сп}$, г/см^3	Θ, %	*У*, %	*HV*, МПа
100 % НП W	19,30	11,75	60,88	1,6	2580
99 % НП+1 % НП Ni	19,08	15,56	81,55	12,6	4028

Хорошо известно сильное активирующее влияние легирования никелем на процесс спекания грубодисперсного порошка вольфрама. Оптимальная концентрация никеля составляет около 0,2 %. Именно такой порошок вольфрама использовали в настоящей работе для исследований. Видимо поэтому не происходило заметной активации спекания при добавлении в шихту нанопорошка вольфрама, если судить об этом по величине усадки и плотности спеченного материала. Известно, что рост площади межчастичных контактов при спекании в зависимости от механизмов массопереноса может не сопровождаться сближением частиц, то есть заметной усадкой и повышением плотности, однако прочность спеченного материала возрастает. Косвенно на это указывает рост микротвердости при введении в шихту небольших количеств НП. Введение большого количества НП вызывает значительное уменьшение плотности и, как следствие, понижение твердости спеченного материала. Это может быть связано с плохой уплотняемостью самого НП, наличием в нем оксидов, уменьшением содержания никеля как активирующей добавки и др.

Таким образом, по полученным результатам можно сделать следующие выводы:

1. Введение в вольфрамовый порошок НП никеля весьма эффективно активирует процесс спекания, причем этот эффект выше, чем от легирования никелем грубодисперсного вольфрамового порошка: если плотность спеченного грубодисперсного вольфрама, легированного 0,2 % Ni, при исследованном режиме спекания составляет 79 %, то плотность спеченного при таких же условиях грубодисперсного вольфрамового порошка с добавкой 1 % НП никеля достигает 87 %.

2. Показано, что грубодисперсный порошок вольфрама обладает низкой уплотняемостью и формуемостью. Еще более низкой прессуемостью обладает этот порошок с добавкой НП вольфрама и сам НП без добавок. Прессование таких порошков в пресс-формах возможно только с применением пластификаторов.
3. Добавка до 10 мас. % вольфрамового НП к грубодисперсному активирует процесс спекания прессовок. Об этом свидетельствует повышение твердости образцов, спеченных из грубодисперсного вольфрама с добавками НП вольфрама. При содержании НП более 10 мас. % твердость уменьшается, что, очевидно, связано с уменьшением плотности образцов. Несмотря на повышенную активность нанодисперсных порошков, температура 1450 °С недостаточна для спекания исследованного электровзрывного НП вольфрама.
4. Добавление НП никеля в нелегированный порошок вольфрама в количестве до 1 % более эффективно активирует процесс спекания, чем предварительное легирование вольфрамового порошка никелем.

2.3.2. Интенсивная пластическая деформация

Методы интенсивной пластической деформации (ИПД), заключающиеся в деформировании заготовки с большими степенями деформации, при относительно низких температурах $T < (0{,}3–0{,}4)\,T_{пл}$ и высоком давлении, позволяют получать объемные беспористые металлические наноматериалы. Методы ИПД должны давать возможность формировать однородную по всему объему заготовки наноструктуру с большеугловыми границами зерен. К настоящему времени разработано несколько схем ИПД:

- кручение под высоким давлением (КВД);
- равноканальное угловое (РКУ) прессование;
- всесторонняя ковка;
- мультиосевая деформация;
- знакопеременный изгиб;
- аккумулируемая прокатка;
- винтовое прессование и др.

Обычные методы деформации (прокатка, волочение, прессование и др.), в конечном счете, приводят к уменьшению поперечного сечения заготовки и не позволяют достигать больших степеней измельчения зерна. Кручение под давлением и РКУ-прессование позволяют деформи-

ровать заготовку без изменения конечного сечения и формы, достигая необходимых высоких степеней деформации и измельчения зерна.

Сущность этих методов заключается в многократной интенсивной пластической деформации сдвига обрабатываемых материалов, при этом достигается истинная логарифмическая степень деформации $e = 4\text{–}7$. Использование интенсивной пластической деформации позволяет наряду с уменьшением среднего размера зёрен получить массивные образцы с практически беспористой структурой материала, чего не удается достичь компактированием высокодисперсных порошков.

Пластическая деформация известна как эффективное средство формирования структуры металлов, сплавов и некоторых других материалов. В процессе деформации повышается плотность дислокаций, происходит измельчение зерна, возрастёт концентрация точечных дефектов и дефектов упаковки. Совокупность этих изменений способствует образованию специфической микроструктуры. Основные закономерности формирования структуры в процессе пластической деформации определяются сочетанием параметров исходного структурного состояния материала и конкретными условиями деформирования, а также механикой процесса деформации. При прочих равных условиях основная роль в формировании структуры и свойств материала принадлежит механике процесса деформации: если она обеспечивает однородность напряжённого и деформированного состояния по всему объёму материалу, то процесс деформации является наиболее эффективным.

Основными методами, с помощью которых достигаются большие деформации, приводящие к заметному измельчению зерна без разрушения образцов, являются кручение под высоким давлением и равноканальное угловое прессование (рис. 43).

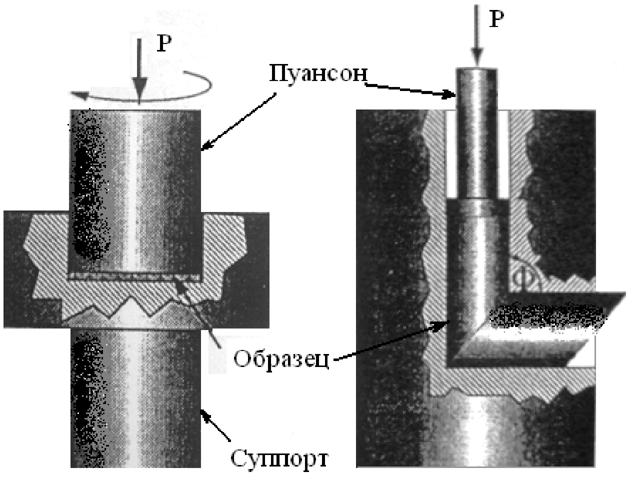


Рис. 43. Схемы основных методов интенсивной пластической деформации:
а — кручение под высоким давлением; б — равноканальное угловое прессование

В случае кручения под высоким давлением в образцах, имеющих форму дисков с радиусом *R* и толщиной *l*, создаётся деформация сдвига. Геометрическая форма образцов такова, что основной объём материала деформируется в условиях квазигидростатического сжатия. Поэтому образец не разрушается, несмотря на большую степень деформации.

Основанные на сдвиге традиционные методы пластической деформации (прокатка, волочение, прессование, ковка, кручение и т. д.) позволяют достигать достаточно высокой степени деформации за счет многократной обработки, но не обеспечивают однородного распределения параметров напряженного и деформированного состояния. Формирование однородной структуры в наибольшей степени достигается при использовании стационарного процесса деформирования, основанного на схеме простого сдвига. Сущность процесса состоит в продавливании заготовки через два пересекающихся под углом Ф = 90°–150° канала равного поперечного сечения (рис. 44).

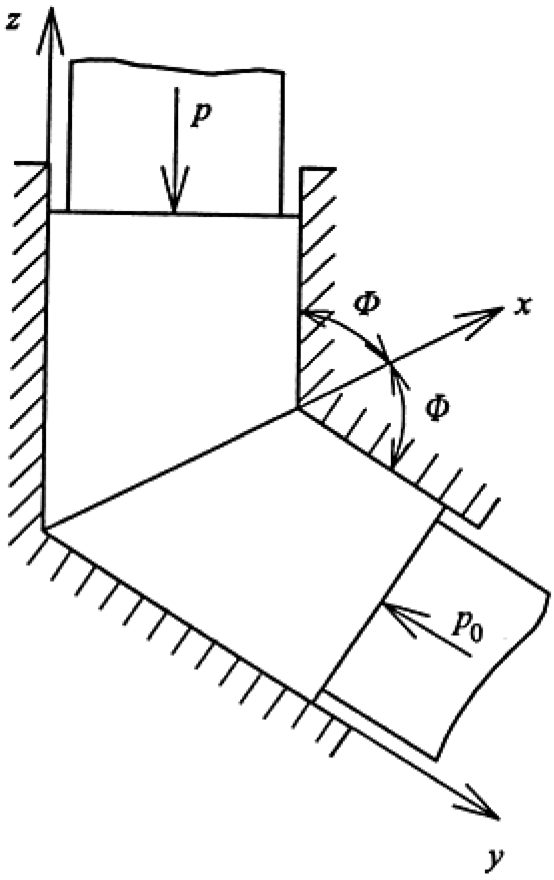


Рис. 44. Схема пластической деформации методом равноканального углового прессования: Ф – половина угла пересечения каналов; Р – давление прессования; P_0 – противодавление со стороны выходного канала

Наиболее целесообразно использование углов 2Ф, близких к 90°, при которых достигается самый высокий уровень интенсивности деформаций при незначительном росте контактного трения. Для сведения к минимуму контактного трения используется смазка.

По сравнению с другими методами пластической деформации равноканальное угловое прессование позволяет получить наиболее однородную субмикрокристаллическую структуру материала и наиболее сопоставимые (при прочих равных условиях) результаты по тем или иным физическим свойствам. В общем случае структура материала, полученного равноканальным угловым прессованием, зависит не только от природы материала и величины приложенной деформации, но также от таких технических параметров, как размер и форма поперечного сечения каналов (диагональ квадратного сечения или диаметр круглых каналов) и направление прохода заготовки через каналы. Если материал трудно деформируется, то равноканальное угловое прессование проводят при повышенной температуре.

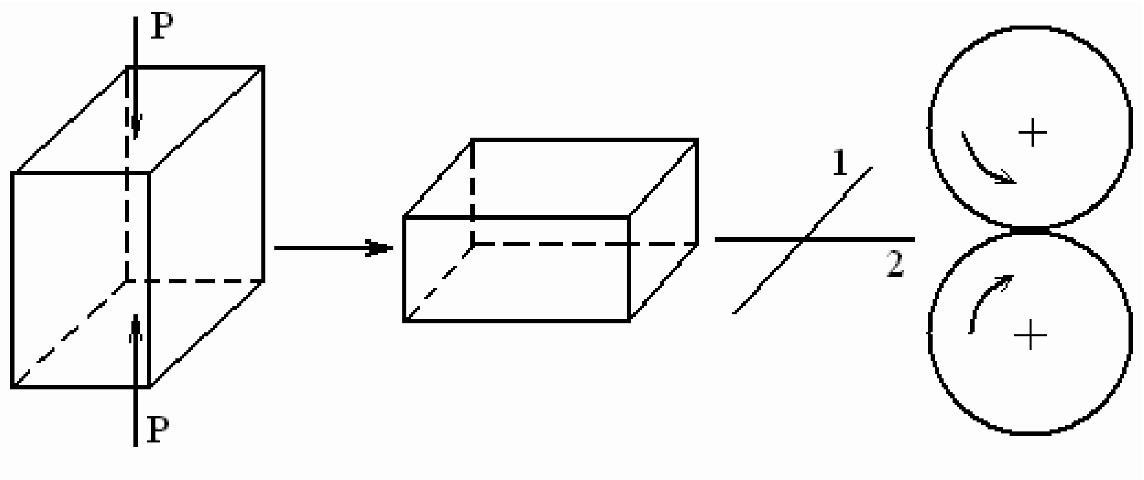
В настоящее время наноструктура в ходе интенсивной пластической деформации получена на алюминии, железе, магнии вольфраме, никеле, титане и их сплавах. Такая структура приводит к изменению физических и механических свойств материалов (значительное повышение прочности при хорошей пластичности, повышение износостойкости, проявление высокоскоростной и низкотемпературной сверхпластичности).

Повышение прочностных свойств технически чистого титана может быть реализовано за счет формирования по всему объему материала ультрамелкозернистого состояния методами интенсивной пластической деформации (ИПД). Одними из наиболее перспективных и базовых методов ИПД являются методы равноканального углового прессования и многоступенчатого всестороннего прессования с понижением температуры и многократной сменой оси деформации. Технология, сочетающая эти два метода, позволяет получать заготовки объемных наноструктурных металлов с достаточно большими размерами.

Диспергирование структуры заготовок из титана было осуществлено посредством интенсивной пластической деформации в два этапа, схема процесса представлена на рис. 45. На первом этапе заготовки титана были подвергнуты многократному одноосному прессованию в интервале скоростей 10^{-3}–10^{-2} $с^{-1}$ при последовательном ступенчатом понижении температуры от 700–550 до 400–390 °С. Каждый цикл при заданной температуре включал трех- или четырехкратное одноосное прессование со сменой оси деформации. На втором этапе заготовки титана подвергались пластической деформации прокаткой в ручьевых валках либо в гладких валках с последующими рекристаллизационными отжигами при температуре 250 и 300 °С в течение 1 часа. Описанный

метод позволяет получать заготовки в виде прутков размером 6×6×500 мм^3 и полос размером 30×4×200 мм^3.

Структура, получаемая при ИПД, имеет свои особенности. При наноразмерном зерне, малой плотности свободных дислокаций, преимущественно большеугловых границах зерен, эти границы находятся в очень неравновесном состоянии. Для получения равновесных границ следует применять термическую обработку после ИПД либо теплую деформацию с большой степенью.



а б в г

Рис. 45. Схема получения заготовок титана в наноструктурном и СМК-состоянии:

а — исходная заготовка (стрелками показано направление приложенной нагрузки при прессовании): б — заготовка после прессования; в — оси вращения заготовки для последующих прессований; г — прокатка

Развитие методов ИПД, основанных на использовании деформации сдвига, открывает возможность получать субмикрозернистые и нанокристаллические структуры в массивных заготовках. Наиболее перспективен метод РКУ-прессования. На полученных образцах проведены исследования механических свойств на растяжение и продемонстрированы возможности получения повышенных прочностных свойств и реализации сверхпластичности при значительно (на 200–300 К) более низких температурах деформации, по сравнению с температурами традиционно наблюдаемой сверхпластичности. Для структуры нано- и субмикрозернистых материалов, полученных с помощью ИПД, характерны: практически равноосные зерна размером 80–400 нм; в основном неравновесные границы зерен; чаще свего отсутствие дислокаций внутри зерен, но их повышенная плотность в приграничных областях; наличие значительно высоких внутренних напряжений.

Повышенные характеристики прочности нанокристаллических металлических материалов и их зависимость от размера зерен показаны на примере экспериментальных данных, полученных при испытаниях образцов титана, алюминия и других металлов и сплавов.

Существует ряд требований, которые следует учитывать при развитии методов ИПД для получения наноструктур в объемных образцах и заготовках. Это, во-первых, возможность получения ультрамелкозернистых структур, имеющих преимущественно большеугловые границы зерен, поскольку именно в этом случае происходит качественное изменение свойств материалов. Во-вторых, формирование наноструктур, однородных по всему объему образца, что необходимо для обеспечения стабильности свойств полученных материалов. В-третьих, образцы не должны иметь механических повреждений или разрушений, несмотря на их интенсивное деформирование. Эти требования не могут быть реализованы путем использования обычных методов обработки металлов давлением, таких как прокатка, вытяжка или экструзия.

Для формирования наноструктур в объемных образцах необходимым является использование специальных механических схем деформирования, позволяющих достичь больших пластических деформаций материалов при относительно низких температурах, а также определение оптимальных режимов обработки материалов. Начиная с пионерских работ по получению объемных наноструктурных материалов, два метода ИПД – кручение под высоким давлением и РКУ-прессование – получили наибольшее внимание и развитие. Вместе с тем, в последние годы происходит активное развитие и иных методов получения нано- и субмикрокристаллических структур в металлах и сплавах с использованием всесторонней ковки, РКУ-вытяжки и др.

Кручение под высоким давлением P и РКУ-прессование относятся к числу первых методов, с помощью которых были достигнуты большие пластические деформации с истинными степенями, равными 10 и более, без разрушения образцов. Отметим при этом, что оценка и сопоставление степени деформации, достигнутой при реализации различных методов ИПД, весьма неоднозначны.

Деформация кручением под высоким давлением. Установки, в которых деформация кручением была проведена под высоким давлением, сконструированы по принципу наковальни Бриджмена. В первых работах эти установки были использованы для исследования фазовых превращений в условиях интенсивных пластических деформаций, а также изучения эволюции структуры и изменения температуры рекристаллизации после больших пластических деформаций.

Доказательства формирования наноструктур с неравновесными большеугловыми границами зерен при использовании ИПД кручением явились новым и принципиально важным моментом. Это позволило рассматривать метод кручения под высоким давлением в качестве нового способа получения наноструктурных материалов.

Рассмотрим механические аспекты интенсивной пластической деформации кручением. При деформации кручением под высоким давлением как исходные, так и полученные образцы имеют форму дисков. При этом образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением P в несколько ГПа. Нижний боек вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом. Геометрическая форма образцов такова, что основной объем материала деформируется в условиях гидростатического сжатия под действием приложенного давления и давления со стороны внешних слоев образца. В результате, несмотря на большие степени пластической деформации, образец не разрушается.

Для расчета степени деформации при кручении под высоким давлением применяется соотношение

$$e = \ln(vr/h), \tag{25}$$

где v – угол вращения, рад; r, h – соответственно, радиус и толщина диска.

Данная формула аналогична соотношению, используемому при расчетах истинной степени деформации образцов, подвергнутых растяжению. Однако если в случае растяжения формула (25) имеет физическое обоснование, то оно отсутствует в случае кручения. В частности, согласно этому соотношению, при кручении под давлением после одного оборота логарифмическая степень деформации по периметру типичных образцов диаметром 20 мм и толщиной 1 мм составляет 4,1, а по периметру образцов диаметром 10 мм и толщиной 0,2 мм – 5,7. В то же время в центре этих образцов она равна нулю. Между тем, как показывают результаты многочисленных исследований, в ходе реализации данной схемы ИПД в центральной части образцов после нескольких оборотов структура также измельчается и является обычно однородной по радиусу образцов. Это подтверждается и результатами обнаружения близких значений микротвердости в различных точках, как в центре, так и на периферии деформированных образцов. При расчете степени сдвиговой деформации e_c в данном методе часто также используют формулу, применяемую в случае обычного деформирования кручением, для расчета степени сдвиговой деформации на расстоянии R от оси образца в форме диска:

$$e_c = 2\pi R(N/h), \qquad (26)$$

где N – число оборотов; h – толщина образца.

Устойчивость наноструктур к внешним воздействиям. Для ультрамелкозернистых структур, полученных ИПД, характерно присутствие высоких плотностей решеточных и зернограничных дислокаций, которые создают поля дальнодействующих упругих напряжений. В результате имеют место значительные атомные смещения из узлов кристаллической решетки, поэтому полученные методами ИПД наноструктуры обладают высокой запасенной энергией и являются метастабильными. В связи с этим весьма важным является вопрос об устойчивости этих структур к внешним воздействиям – температуре и приложенным напряжениям.

Эволюция наноструктур при нагреве. Известно, что рост зерен в наноструктурных ИПД материалах, как и других наноматериалах, начинается при относительно низких температурах, близких к 0,4 $T_{пл}$, и даже ниже. Исследование природы такой низкой термостабильности имеет важное значение. С другой стороны, изучение эволюции структуры во время отжига позволяет лучше понять природу высоких внутренних упругих напряжений, их связь с решеточными дефектами и неравновесным состоянием границ зерен, закономерности кристаллографической текстуры и другие структурные особенности ИПД материалов. Помимо этого, особый интерес вызывают наблюдаемые во многих сплавах разупорядочение и формирование пересыщенных твердых растворов. Термически активируемые исследования, с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа, проводились на металлах (Cu, Co, Ni, Fe), сплавах, интерметаллидах. В этих исследованиях, в частности, были установлены температуры, соответствующие началу роста зерен, и обнаружено интенсивное развитие процессов возврата. Тем не менее, особенности процессов эволюции дефектной структуры при отжиге еще недостаточно изучены.

Рассмотрим основные закономерности, обнаруженные при исследованиях термостабильности различных классов наноструктурных материалов, полученных методами ИПД.

Чистые металлы. Структура чистого Ni, подвергнутого ИПД кручением (5 оборотов при комнатной температуре, $P = 7$ ГПа), характеризовалась очень мелкими зернами равноостной формы со средним размером около 100 нм, содержащими высокую плотность решеточных дислокаций. Сложный дифракционный контраст свидетельствовал о

наличии внутренних упругих напряжений. Зерна имели преимущественно большеугольные границы, что подтверждается видом дифракционных картин, содержащих большое количество рефлексов, расположенных по окружностям. Эти данные согласуются с результатами других структурных исследований Ni после интенсивной деформации кручением.

Интерметаллиды. Эволюции микроструктуры при термообработке интерметаллидов, подвергнутых ИПД, наиболее изучена для материалов на основе Ni_3Al.

Структура интерметаллида бинарного стехиометрического состава Ni_3Al, подвергнутого ИПД кручением (P = 7 МПа, 5 оборотов), состояла из очень мелких равноосных зерен с признаками высокого уровня внутренних напряжений, о чем свидетельствовали сложные дифракционные картины и плохо различимые границы зерен, которые выглядят диффузными и искривленными. Средний размер зерен, определенный по темнопольным изображениям, оказался равным примерно 20–30 нм.

Нанокомпозиты. В последние годы выполнено несколько работ по исследованию термостабильности в металлических материалах, содержащих дисперсные керамические частицы. Металлическая матрица была измельчена до наноразмеров, с использованием методов интенсивной деформации, а керамические частицы в полученных нанокомпозитах были равномерно распределены вдоль всего образца.

Объемные наноструктурные образцы были получены консолидацией порошков после шарового размола, а также с использованием метода ИПД ультрадисперсных порошков, полученных плазмохимическим методом. Оба вида порошков были окислены, и в результате после консолидации образцы содержали дисперсные частицы окислов с объемной долей 1–2 %. Значительное увеличение термостабильности было также установлено в нанокомпозите Cu + 0,5 % $A1_2O$, полученном путем измельчения интенсивной деформации структуры матрицы, содержащей дисперсные частицы окислов размером 20–30 нм. В то же время в нанокомпозитах A12021 + 10 % $A1_2O_3$ и A16069 + 15 % SiC, содержащих значительно большую долю керамических частиц, но с размером около микрона, заметного повышения термостабильности не было обнаружено. Очевидно, что термостатичность нанокомпозиционных материалов определяется, в первую очередь, дисперсностью и морфологией керамических частиц.

В сплавах и интерметаллидах, помимо изменений в дефектной структуре, наблюдаются дополнительные явления, связанные с перера-

спределением атомов различных химических элементов. Причиной перераспределения атомов, приводящего к разупорядочению и фазовым превращениям, является ИПД. Во время отжига наблюдается тенденция к переходу материала в равновесное состояние. При этом могут происходить:

- локальные атомные перестройки, которые наблюдаются в случае упорядочения дальнего порядка в деформированных интерметаллидах (в случае упорядочения ближнего порядка к настоящему времени таких исследований проведено не было);
- перемещение атомов на большие расстояния, что необходимо для фазовых превращений, таких как выделение включений и коалесценция второй фазы в твердом растворе, который оказался пересыщенным в результате интенсивной деформации (места в последовательности структурной эволюции, где происходят эти явления; связано с перераспределением атомов и зависит от конкретного сплава).

2.3.3. Кристаллизация объемно-аморфизирующихся сплавов

Перспективным способом получения объемных наноматериалов является контролируемая кристаллизация объемно-аморфизирующихся сплавов. Аморфные сплавы получают закалкой из расплава, обработкой в шаровой мельнице с последующим компактированием и методом интенсивной пластической деформации. Кристаллизацию аморфных сплавов осуществляют в процессе контролируемой термической обработки. Необходимое условие кристаллизации аморфных сплавов состоит в создании максимального числа центров кристаллизации при медленной скорости их роста. Важное значение для аморфизации имеет химический состав используемого сплава.

Аморфные сплавы (их называют также металлическими стеклами) получают разными методами, основой которых является быстрый переход компонентов сплава из жидкого состояния в твёрдое. Следствием аморфной структуры являются высокая магнитная проницаемость и низкая коэрцитивная сила, исключительно высокая механическая прочность и большая твёрдость аморфных металлических сплавов. Наиболее распространенным способом аморфизации металлических сплавов является спиннингование. Спиннингование представляет собой процесс получения тонких лент аморфных металлических сплавов с помощью сверхбыстрого (скорость превышает 10^6 $Кс^{-1}$) охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска или барабана.

Традиционным способом получения аморфных сплавов является легирование элементами-аморфизаторами. Альтернативный путь состоит в выборе базовой эвтектики, образующейся при взаимодействии двух или нескольких фаз – стеклообразователей, легировании этих фаз с целью понижения температуры плавления и подавления образования первичных кристаллов при затвердевании сплава. Эффективность такого подхода показана для объемно-аморфизирующихся сплавов на основе как циркония, так и железа.

Наиболее распространенным и изученным способом получения объемно-аморфизирующихся сплавов является закалка из расплава. Толщина обычно получаемой аморфной ленты в этом случае составляет 30 мкм. Склонность к аморфизации и, соответственно, толщину получаемого образца можно регулировать изменением химического состава. Максимальные размеры образцов объемно-аморфизирующихся сплавов, достигающие десятков миллиметров, получены при закалке из расплава стержней из сплавов на основе циркония. Аморфные сплавы на основе циркония имеют недостаточно высокую прочность, склонны к образованию оксидов, включений и пленок, а также взаимодействуют с материалом тигля.

Более перспективны объемно-аморфизирующиеся сплавы на основе железа. Толщина образцов из них достигает 1–6 мм. Для этих сплавов показана возможность формирования нанокристаллической структуры не только при кристаллизации из аморфного состояния, но и при закалке расплава со скоростью немного ниже критической. Представляется перспективным использование аморфно-нанокристаллических сплавов на основе железа для изготовления режущего инструмента, высокоэнергетических пружин, электромагнитных устройств и износостойких деталей.

Исследования аморфных сплавов показали, что их магнитные и механические свойства можно существенно улучшить, если с помощью кристаллизации создать в них нанокристаллическую структуру. Для кристаллизации ленту аморфного металлического сплава отжигают при контролируемой температуре. Для создания нанокристаллической структуры отжиг проводится так, чтобы возникало большое число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов была низкой. Первой стадией кристаллизации может быть выделение мелких кристаллов промежуточных метастабильных фаз.

В настоящее время получение нанокристаллических сплавов методом кристаллизации из закалённого аморфного состояния активно развивается. Быстро увеличивается число сплавов с нанокристаллической структурой, полученных этим методом.

2.3.4. Нанокомпозиты на основе пористых матриц

Разработаны методы получения нанокомпозитов, содержащих наночастицы, внедренные в инертную матрицу, которая защищает их от действия окружающей среды и предотвращает агрегацию частиц. Впервые магнитные характеристики материала, состоящего из немагнитной твердой диэлектрической матрицы и распределенных в ней магнитных наночастиц, были описаны в 1980 г.

Методы матричной изоляции наночастиц условно можно разделить на две группы, из которых одна объединяет методы получения свободных наночастиц с их последующим внедрением в инертную матрицу, а другая включает в себя методы непосредственного формирования наночастиц в объеме матрицы в процессе ее химической модификации.

Первая группа методов отличается простотой реализации, однако накладывает серьезные ограничения на возможность выбора матрицы. В качестве матрицы, как правило, используют органические полимерные соединения и вязкие среды. Недостатком является агрегация наночастиц.

Вторая группа методов позволяет контролировать параметры наночастиц в матрице или в порах матрицы, которые могут быть заполнены соединениями, с целью их последующей модификации, т. е. формирования наночастиц с заданными свойствами. Реакции протекают в ограниченном объеме пустоты – нанореакторе. Нанореакторы подразделяют на нуль-мерные, одно- и двухмерные.

К нуль-мерным нанореакторам относят материалы, характеризующиеся открытой пористостью с упорядоченным расположением сферических пор.

К одномерным нанореакторам относят материалы, характеризующиеся упорядоченной системой каналов.

В качестве двухмерных нанореакторов используют слоистые структуры с переменным размером структурных полостей.

Катализаторы, краски, пористые среды, включая фильтры, химические источники энергии и сенсоры, – это одни из наиболее характерных приложений наноматериалов в химической и других отраслях промышленности. Пористые наноструктуры используются для диффузионного разделения газовых смесей (например, изотопов и других сложных газов, отличающихся молекулярной массой). Размер пор («окон») в обычных цеолитах изменяется в интервале 0,4–1,5 нм и зависит от числа атомов кислорода в циклических структурах, образую-

щих цеолит. Например, цеолиты с кислородным числом 10 (диаметр окна 0,63 нм) могут использоваться для разделения гексана и циклогексана, молекулярно-кинетические диаметры которых составляют, соответственно, 0,51 и 0,69 нм. Следует иметь в виду, что поверхность многих пористых наноструктур сама по себе обладает каталитическими свойствами. В этом плане, с точки зрения донорно-акцепторных взаимодействий, пористые носители классифицируют на кислые (типа HZSM-5, HY, HL), нейтральные (силикагель) и основные (оксиды Mg, Al, Ti и щелочные цеолиты). Высокая селективность в различных процессах разделения возрастает за счет каталитических явлений, что, например, используется при изомеризации органических соединений типа ксилолов.

Разработанные в США алюмосиликатные цеолиты (MCM-41), размер цилиндрических пор в которых составляет 2—10 нм, широко используют при каталитической переработке нефти и нефтепродуктов. Экономический эффект от этого в ближайшие 10—15 лет оценивается в 100 млрд долл.

Задача ускорения и достижения высокой селективности химических реакций стимулирует разработку новых катализаторов и исследования в области нанообъектов. Перспективность катализаторов, полученных с учетом достижений нанотехнологии, может быть продемонстрирована многими примерами.

Гибридные и супрамолекулярные материалы. Безусловный интерес представляют нанокомпозиты, получаемые на стадии полимеризации, когда в полимеризующихся матрицах генерируются одновременно металлические или оксидные наночастицы, образующиеся при разложении металлоорганических соединений, вводимых в полимерные прекурсоры (например, нанокомпозиты на основе метилметакрилата и металлических наночастиц).

Многослойные полимерноорганические нанокомпозиты изготавливают на основе так называемых пленок Ленгмюра—Блоджетта. На рис. 46 показана схема наслаивания слоев полимера поли-4-стиролсульфоната натрия (ПСС) и наночастиц TO_2 среднего размера 4 нм, получаемых гидролизом тетрахлорида титана. Число таких бислоев, определяющих различные оптические, проводящие, магнитные и другие свойства, может составлять несколько десятков.

Супрамолекулярный синтез предполагает сборку молекулярных компонентов, направляемую межмолекулярными нековалентными силами. Супрамолекулярная самосборка представляет спонтанное соеди-

нение нескольких компонентов (рецепторов и субстратов), в результате чего, на основе так называемого молекулярного распознавания, происходит самопроизвольное образование новых структур (например, изолированных олигомерных сверхмолекул или крупных полимерных агрегатов). Такие органические соединения, как ротаксаны, в которых кольцевая молекула надета на ось с «заглушками» (рис. 47, *а*), и катенаны, в которых кольцевые молекулы продеты одна в другую (рис. 47, *б*), были получены на основе спонтанного нанизывания донорно-акцепторных партнеров, а также за счет вспомогательного образования водородных связей.

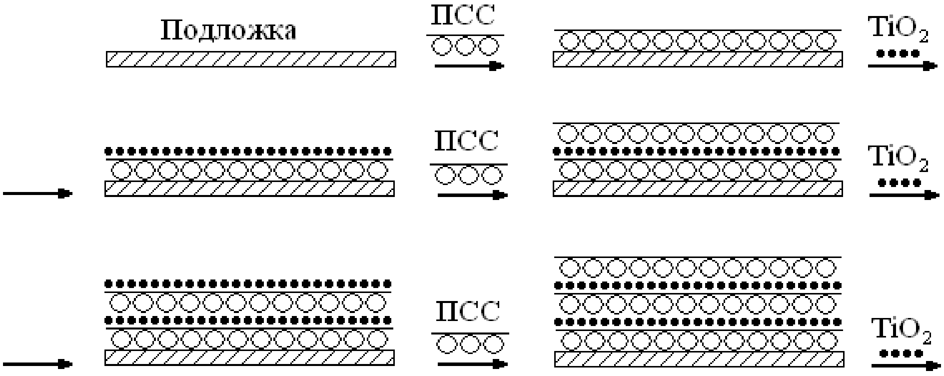
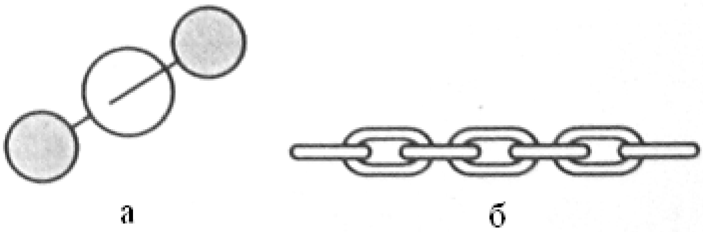


Рис. 46. Схема получения многослойных пленок TiO_2/ПСС

На основе металлоорганических строительных блоков путем самосборки могут быть также получены разнообразные неорганические архитектуры (например, цепи сурьмы и теллура, различные каркасы металлов, сплавов, соединений и т. д.). Объекты супрамолекулярной инженерии становятся все более разнообразными.



а б

Рис. 47. Условное изображение ротаксанов (а) и катенанов (б)

Нанопористые материалы (молекулярные сита). Это цеолитные и цеолитоподобные, а также углеродные и полимерные наноструктуры с пространственно-регулярной системой каналов и полостей, которые предназначены как для диффузионного разделения газовых смесей, так и для размещения и стабилизации наночастиц функционального назначения (подложки для катализа, эмиттеры, датчики и др.). Технологи-

ческие приемы получения нанопористых материалов весьма разнообразны: гидротермальный синтез, золь-гель-процессы, электрохимические методы, обработка хлором карбидных материалов и др. Различные сотовые структуры создаются комбинацией приемов стандартной литографии (нанесение рисунка будущей решетки), щелочного травления, анодного растворения, окисления-восстановления и т. д.

При обработке полимеров, диэлектриков и полупроводников высокоэнергетическими ионами образуются так называемые ионные треки нанометрового размера, которые могут быть использованы для создания нанофильтров, наношаблонов и т. д.

Разработанный в США нанопористый материал МСМ-41 с каналами размером от 2 до 10 нм получается из раствора, содержащего силикаты натрия и алюминия с поверхностно-активными добавками, обработанного в автоклаве (при температуре 150 °С в течение 48 ч) с последующей промывкой, сушкой и обработкой при температуре 540 °С в азотной и воздушной атмосфере. Эта технология включает также создание жидкокристаллического темплата, формирующего гексагонально расположенные каналы, внутри которых находятся мицеллы (тетра-алкиламмониевые соединения), удаляемые при нагреве, а силикат заполняет пространство вокруг каналов (рис. 48).

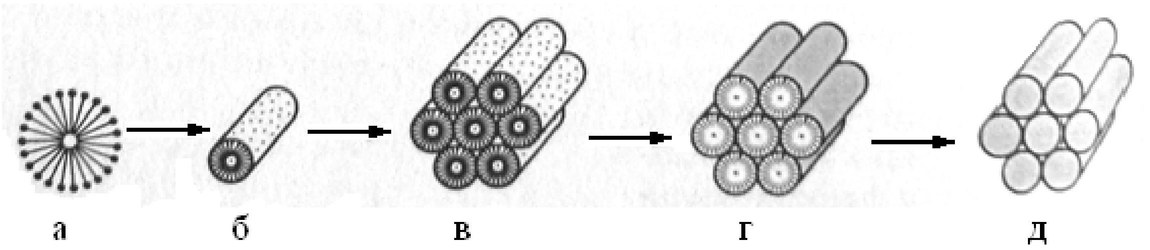


Рис. 48. Схема получения нанопористого материала МСМ-41

Применительно к нанокомпозитным молекулярным ситам цеолитного типа различают, по крайней мере, два метода получения таких матричных структур: кристаллизация пористого материала из геля, где присутствуют наночастицы будущего композита, и синтез наночастиц *in situ* из прекурсоров, предварительно введенных в цеолиты.

Трубчатые материалы. При изучении осадков, образующихся при испарении графита в условиях дугового разряда, было обнаружено, что полосы атомных сеток графита (графенов) могут свертываться в бесшовные трубки. Внутренний диаметр трубок колеблется от долей нанометра до нескольких нанометров, а их длина – в интервале 5–50 мкм.

На рис. 49 показана схема лабораторной установки для получения углеродных нанотрубок. Графитовый электрод распыляется в гелиевой плазме дугового разряда; продукты распыления в виде трубок, фуллеренов, копоти и т. п. осаждаются на поверхности катода *2*, а также на боковых стенках охлаждаемого реактора. Наибольший выход трубок наблюдается при давлении гелия около 500–600 кПа. Параметры дугового режима, геометрические размеры электродов, длительность процесса и размеры реакционного пространства также оказывают значительное влияние. После синтеза концы трубок обычно закрыты своеобразными «шапочками» (полусферическими или коническими). Важным элементом технологии нанотрубок является их очистка и раскрытие концов, что выполняется различными методами (окисление, обработка кислотами, обработка ультразвуком и т. д.).

Для получения нанотрубок используют также лазерное распыление графита и пиролиз углеводородов с участием катализаторов (металлы группы железа и др.). Последний метод считается одним из самых перспективных в плане повышения производительности и расширения структурного разнообразия трубок.

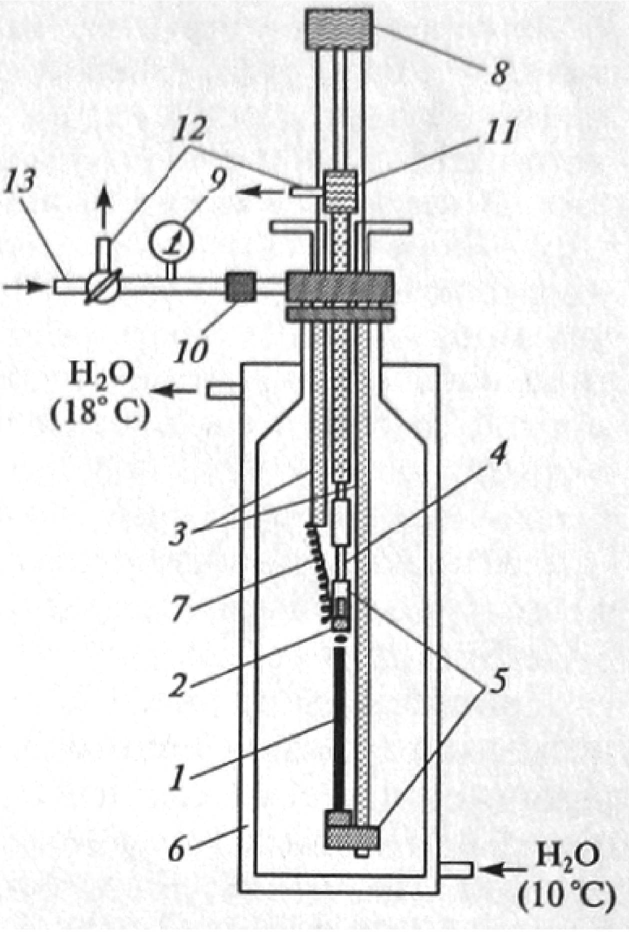


Рис. 49. Схема установки для получения фуллеренов и углеродных нанотрубок:
1 – графитовый анод;
2 – графитовый катод;
3 – токовводы;
4 – изолятор;
5 – держатели;
6 – охлаждаемый реактор;
7 – медный жгут;
8 – электродвигатель;
9 – вакуумметр;
10 – фильтр;
11–13 – вакуумные и газовые подводы

Заполнение внутренних полостей нанотрубок различными металлами и соединениями может осуществляться либо в процессе синтеза, либо после очистки. В первом случае добавки могут вводиться в графитовый электрод. Второй метод более универсален и может реализовываться многими приемами («направленное» заполнение из расплавов, растворов, из газовой фазы и др.).

По поводу механизма образования одно- и многослойных нанотрубок, а также луковичных структур, пока нет единого мнения; предлагаются различные модели и высказываются различные соображения (наличие в реакционной зоне «осей симметрии»; роль зародышей, подложек и катализаторов; спиральный рост и др.).

Материалы, полученные методом самосборки. Важную роль в изготовлении микрочипов для медицинской диагностики играет управляемая сборка ДНК-структур. Различные типы ДНК закрепляются на твердых подложках (кремний, стекло, полимеры). Такие ДНК-матрицы могут включать от 10^2 до 10^5 сайтов, в каждом из которых содержится от 10^6 до 10^9 аминокислот. Контакт матрицы ДНК с раствором исследуемого образца, содержащим неизвестные последовательности ДНК, позволяет путем комплементарности проводить диагностику. Отмечается также, что гибридизация ДНК приводит к возникновению электрических полей, которые, в свою очередь, полезны для самосборки и образования трехмерных структур ДНК.

Примером интеграции двух методов сборки *сверху вниз* и *снизу вверх* может быть прием сборки, осуществляемый в условиях механической деформации. В данном случае создание наногетероструктуры AlGaAs/GaAs – это комбинация литографически формируемых поверхностей (физический процесс *сверху вниз*), а также слоев и частиц, создаваемых химическим методом *снизу вверх* (осаждение, регулируемое составом и деформацией). Деформационные напряжения способствуют протеканию осаждения по механизму Крастанова–Странского с образованием квантовых точек.

Высокая селективность и активность наночастиц палладия в полимерных матрицах и на поверхности $A1_2O_3$ были обнаружены в реакциях тонкого органического синтеза при получении витаминов A, C, E, K, а также душистых веществ. Оксиды меди и соединения металлов группы железа в цеолитовых матрицах оказались весьма эффективными при окислении монооксида углерода и метанола.

Создание высокопористых носителей на основе ДНК рассматривается как перспективное направление для разработки новых фильтрационных, каталитических и вообще композиционных систем.

Значительное внимание уделяется также изучению каталитических, сорбирующих и фильтрующих свойств углеродных нанотрубок. Отмечены, например, их высокие сорбирующие характеристики применительно к очистке отходящих газов от трудноразрушаемых канцерогенных диоксинов.

Фотокаталитические свойства нанокристаллического TiO_2 нашли применение в приборах для очистки воздуха от органических загрязнений бытового и промышленного происхождения в различных помещениях: квартирах, цехах, детских садах, больницах, бытовках, офисах и т. д. Принцип работы приборов основан на фотокаталитическом окислении органических примесей на поверхности нанокристаллического TiO_2 под воздействием ультрафиолетового излучения.

Результаты испытаний по очистке воздуха от различных химических соединений представлены в табл. 8.

Таблица 8

Изменение концентрации примесей после фотоокислительной очистки (объем 190 л, время 2 ч)

Соединение	Концентрация, мг/м^3		
	начальная	конечная	предельно допустимая
Ацетон	270	15	200
Гексан	600	85	–
Бензол	25	0,5	5
Хлороформ	600	15	–
Монооксид углерода	50	0,1	20
Толуол	500	15	50
Пиридин	5	0,01	5
Формальдегид	5	0,01	0,5
Дихлорэтан	50	0,5	10
Ксилол	300	15	50

Эти данные свидетельствуют об эффективности фотокаталитического окисления, после которого очищенный воздух содержит небольшие количества вредных соединений (гораздо меньшие, чем допускаются по нормам), а также продукты окисления – диоксид углерода и пары воды. Такие приборы разработаны под руководством В.Н. Троицкого и выпускаются фирмой ЗАО «Наноматериалы» (Черноголовка, Московская область). Пленки и высокопористые слои из TiO_2 и CdSe считают перспективными для солнечных батарей и светодиодов.

Ультрадисперсные порошки используют для изготовления многослойных фильтров тонкой очистки. В научно-производственном центре «Ультрам» (Москва) под руководством В.Н. Лаповка и Л. И. Трусова разработана широкая гамма пластинчатых и трубчатых фильтрующих элементов из пористой нержавеющей стали со слоем из ультрадисперсного порошка на основе TiN или TiO_2. Тонкость фильтрации для газовых сред таких фильтров может доходить до 10 нм (при перепаде давления 0,1 бар) и для жидких сред – до 10–100 нм (при перепаде давления 2–5 бар). Фильтры прошли эксплуатационную проверку и запатентованы в России, США и странах ЕЭС. Разделение водно-масляных эмульсий, очистка сточных вод и жидких радиоактивных отходов, фильтрация продуктов распада клеток, осветление фруктовых соков – вот далеко не полный перечень областей применения фильтров тонкой очистки.

Заманчивы также перспективы использования фуллеренов и углеродных нанотрубок для водородсорбирующих целей. Теоретически, без разрушения фуллереновой основы, можно ожидать получение молекулы $C_{60}H_{60}$, содержащей 7,7 мас. % H_2. Но синтезировать такой гидрофуллерен пока не удалось. Экспериментальная информация о сорбционных характеристиках углеродных наноструктур весьма противоречива и накопление опытных данных продолжается.

Механохимическая обработка используется для улучшения проводящих свойств в аккумуляторах других типов, в частности для катодных материалов литий-ионных и никель-гидридных батарей, что способствует их удешевлению и расширению использования. Американская фирма «Nanopowder Enterprises Incorporated» выпускает НП соединений лития и олова (Li_4Ti_5O, $LiMnO_2$, $LiVO_2$, SnO_2) для электродов литиевых аккумуляторов, использующихся в автомобильной, космической и военной технике. Такие важные характеристики батарей, как емкость, срок службы, скорость зарядки/разрядки и другие, значительно улучшаются при использовании наноматериалов. Ведутся работы по исследованию возможности использования углеродных нанотрубок в литиевых батареях. Высокие разрядные характеристики ожидаются за счет повышения концентрации лития в нанотрубках по сравнению с таковой для обычных графитовых электродов.

Для наноструктурных объектов характерны необычные оптические свойства, что используются в декоративных целях. Поверхность куполов московского храма Христа Спасителя состоит из титановых пластин, покрытых нитридом титана. В зависимости от отклонений от

стехиометрии и наличия примесей углерода и кислорода цвет пленок TiN_x может изменяться от серого до синего, что используют при нанесении покрытий на посуду.

Ультрадисперсные порошки Zn, Al, TiO_2, ZnO и другие уже давно применяются в лакокрасочной промышленности, для антикоррозионной защиты, в косметике. Относительно новая область – создание эффективных чернил для принтеров. Перспективными оказались тонкие порошки на основе ZrO_2.

В связи с проблемами мониторинга окружающей среды особый интерес представляют газовые сенсоры на основе полупроводниковых оксидов (SnO_2, MoO_3, WO_3, TiO_2, In_2O_3 и др.). На рис. 50 показана схема аналитического устройства с подогреваемым сенсорным слоем; отмечена возможность селективного определения CO, CH_4 и C_2H_5OH, а также CO, CH_4 и H_2 при изменении влажности. В ряде стран (например, в Италии) уже имеется положительный опыт применения нанокристаллических сенсоров для контроля состава атмосферы в районе бензоколонок, однако проблемы снижения стоимости и длительности стабильной работы все еще не решены. Тем не менее, многие положительные качества наносенсоров, такие как высокая чувствительность, селективность, быстрота отклика, возможность изменения их физико-химических и физико-механических свойств, определяют перспективы их широкого применения.

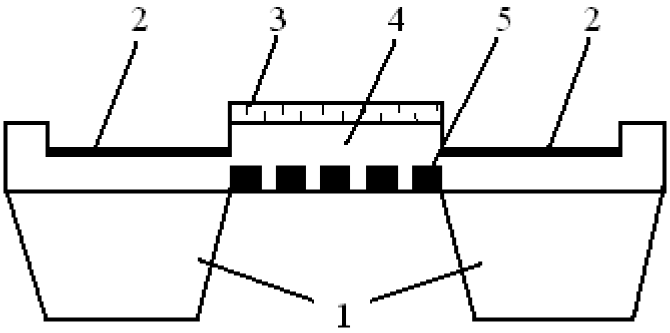


Рис. 50. Схема сенсорного устройства на основе пленки толщиной 0,8 мкм:
1 – кремниевые подложки; 2 – электроды; 3 – сенсорная пленка;
4 – изолятор; 5 – нагреватель

Эти и многие другие методы формирования наноструктурных устройств и систем представляют большой интерес для дальнейшего прогресса наноэлектроники, информационных технологий и других областей. По мере уменьшения масштаба технологические операции (изготовление шаблонов, монтаж, травление и др.) становятся все сложнее и, безусловно, в этой связи привлекательна самосборка, опи-

санная для супрамолекулярных материалов и для ДНК-структур, т. е. преимущественно для так называемых мягких наноматериалов. Крайне ограничены и не систематизированы сведения для других нанообъектов. Самосборка, в принципе, может рассматриваться как прототип бионаправленного синтеза. Из общих соображений понятно, что самосборка может регулироваться как термодинамикой, так и кинетикой процессов. Многообразие явлений, имеющих место при самосборке, затрудняет понимание того, в каких случаях она способна заменить искусственные методы сборки, не говоря о возможностях предсказания и оценки надежности и стабильности. В настоящее время отсутствует общий подход, а зачастую и четкое понимание принципов организации и функционирования самосборочных структур.

Следует упомянуть еще об одном важном направлении нанотехнологии – изготовлении одежды и медико-биологических тканей из нановолокон. Эти волокна диаметром менее 100 нм на основе фосфорноазотных и других органических соединений, обладая высокой биосовместимостью и биодеградируемостью, а также соответствующими механическими свойствами, термической стабильностью и подходящими электрическими свойствами, являются основой для изготовления различных элементов активной одежды, а также биологических и медицинских материалов типа бинтов, накладок, фильтров, тканей, сенсорных вкладышей и т. п. Полимерные нановолокна получаются по многостадийным режимам полимеризации с использованием вспомогательных структур *(scaffold tissue engineering)*, которые должны беспрепятственно удаляться после технологических операций.

Существуют также и другие методы получения объемных нанокристаллических материалов. Метод термоциклических фазовых превращений заключается в циклическом охлаждении и нагреве материала, претерпевающего фазовые превращения. Например, при циклической термической обработке сплавов Н32 и Н2ХТ1 в метастабильных аустенитных фазах происходит мартенситное превращение $\alpha \leftrightarrow \gamma$, которое приводит к появлению множественных разориентировок кристаллитов в каждом зерне и измельчению зерен до 10–20 нм.

Облучение высокоэнергетическими частицами также приводит к формированию наноструктуры в крупнозернистых материалах. В результате радиационного воздействия происходят формирование дислокационных петель и их перестройка в дислокационные субграницы и границы нанозерен.

3. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Основными структурными элементами наноматериалов, полученных ИПД, являются зерна малого размера и большая протяженность неравновесных границ зерен, содержащих внесенные зернограничные дефекты и упругие искажения кристаллической решетки. Далее эти представления использованы для анализа различных «аномалий» фундаментальных, т. е. обычно структурно-нечувствительных свойств, таких как упругие модули, температуры Кюри и Дебая, намагниченность насыщения, температуры фазовых превращений и т. д., которые заметно изменяются в наноструктурных материалах.

Уже в первых исследованиях наноматериалов, выполненных Г. Гляйтером с сотрудниками и И.Д. Мороховым с соавторами, были обнаружены изменения удельной теплоемкости, упругих модулей, коэффициентов диффузии и других фундаментальных параметров. Это позволило утверждать о формировании особого наноструктурного состояния твердых тел, принципиально отличного от аморфного или кристаллического. Однако последующие исследования показали, что вклад в изменение фундаментальных характеристик связан не только с наноструктурой, но и во многом с дефектами получаемых образцов – остаточной пористостью, загрязнениями, примесями. Поэтому исследования фундаментальных физических свойств наноструктурных материалов, полученных ИПД методами и лишенных этих недостатков, имеют большой научный интерес.

К настоящему времени выполнен целый ряд исследований в этой области. Анализ первых результатов и значения некоторых фундаментальных параметров наноструктурных ИПД материалов в сравнении с крупнокристаллическими аналогами приведены в табл. 9. Видно, что формирование наноструктур в ИПД металлах приводит к существенному изменению фундаментальных магнитных характеристик, таких как температура Кюри и намагниченность насыщения. Хотя эти свойства являются характеристиками ферромагнитных материалов, они отражают особенности наноструктурного состояния.

Существенные изменения были обнаружены также в величине температуры Дебая, которая была измерена методами рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии. Как показано, основываясь на структурной модели, удается провести оценку температуры Дебая в приграничной области. При этом установлено уменьшение температуры Дебая, что отражает повышение динамических свойств атомов, с которыми связаны также изменения коэффициента диффузии. В качестве примера в табл. 9 приведены коэффициенты диффузии Cu в наноструктурном Ni, полученном РКУ-прессованием.

Среди других параметров, для которых установлено изменение в наноструктурных материалах, можно выделить упругие модули и предел растворимости, например, углерода в α-Fe.

Таблица 9

Некоторые фундаментальные свойства металлов в наноструктурном (НС) и крупнокристаллическом (КК) состояниях

Свойства	Материал	Значение	
		НС	КК
Температура Кюри, К	Ni	595	631
Намагниченность насыщения, Ам²/кг	Ni	38,1	56,2
Температура Дебая, К	Fe	240	467
Коэффициент диффузии, м²/с	Cu в Ni	10^{-14}	10^{-20}
Предел растворимости при 293 К, %	C в α-Fe	1,2	0,06
Модуль Юнга, ГПа	Cu	115	128

Выявлением взаимосвязи свойств материалов с характерными размерами их структурных элементов различные науки (физика, химия, материаловедение, биология) занимаются давно. Зависимость давления насыщенного пара жидкости от кривизны капли была предложена У. Томсоном (Кельвином) еще в 1871 г. В начале XX в. появляется еще одна теоретическая работа в области размерных эффектов, выполненная Д. Томсоном. Экспериментально наблюдаемые высокие значения электросопротивления тонких пленок, превышающие электросопротивление крупнокристаллических металлических образцов, связывались с ограничением длины свободного пробега электронов размером образца. Предложенная Д. Томсоном формула имеет вид

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \frac{1}{2}k\left[\ln(k^{-1}) + \frac{3}{2}\right], \qquad (27)$$

где ρ_0 – удельное электросопротивление компактного крупнокристаллического металла; ρ – удельное электросопротивление изучаемого образца (пленки); $k = \delta/l$, где $k < 1$; l – длина свободного пробега электронов; δ – толщина пленки.

Впоследствии это выражение неоднократно уточнялось (например, учитывался коэффициент отражения электронов от поверхности раздела и т. д.), но первоначальная идея влияния длины свободного пробега оставалась практически неизменной.

Основные особенности проявления размерных эффектов в наноматериалах могут быть сформулированы следующим образом:

- С уменьшением размера зерна значительно возрастает роль поверхностей раздела (рис. 51).
- Свойства поверхностей раздела в нанометровом интервале могут быть отличными от таковых для обычных крупнокристаллических материалов; разнообразие поверхностей раздела в нанокомпозитах, объединяющих неорганические и органические компоненты или органические и биологические, также весьма значительно.

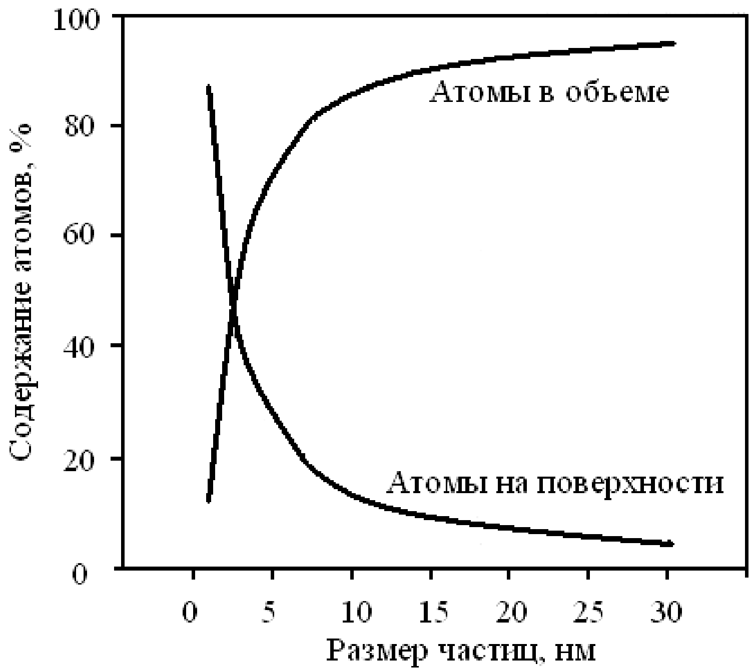


Рис. 51. Зависимость доли атомов, находящихся в объеме и на поверхности сферической частицы, от размера этой частицы

- Размер кристаллитов по мере их уменьшения может быть соизмерим с характерными размерами некоторых физических явлений (например, с длиной свободного пробега носителей в процессах переноса и т. д.).

- Размерные эффекты в наноматериалах могут иметь квантовый характер, когда размер зерна (или размер области локализации свободных носителей) становится соизмеримым с длиной волны де Бройля.

Отмеченные обстоятельства оказывают влияние на возможный немонотонный ход зависимостей «свойство-размер» зерна в нанометровом интервале в связи с возможным наличием особых точек на этих зависимостях. К настоящему времени накоплена обширная информация о свойствах наноматериалов, однако не всегда эти данные сопровождаются подробной структурной аттестацией, что затрудняет сравнение результатов и их интерпретацию и не позволяет в полной мере выявить роль размерных эффектов.

Трудность изучения размерных эффектов в наноматериалах обусловлена влиянием различных факторов на свойства последних. Помимо размера кристаллитов значительное влияние оказывают состав и распределение основных компонентов и примесей, пористость, содержание дефектов и наличие остаточных напряжений, присутствие неравновесных и аморфных фаз и др. Следует также различать размерные эффекты на поверхностях раздела и в объеме нанокристаллитов. Выяснение природы размерных эффектов – одна из важнейших проблем материаловедения наноструктурных объектов.

Малые атомные агрегации (кластеры) являются промежуточным звеном между изолированными атомами и молекулами, с одной стороны, и массивным (объёмным) твёрдым телом, с другой стороны. Переход от дискретного электронного энергетического спектра, свойственного отдельным атомам и молекулам, к зонному электронному энергетическому спектру, характерному для твёрдого тела, происходит через кластеры.

Отличительной чертой кластеров является немонотонная зависимость свойств от количества атомов в кластере. В нанокристаллических дисперсных и объёмных материалах такая зависимость свойств отсутствует, но появляется зависимость свойств от размера частиц (зёрен, кристаллитов). Кластер представляет собой группу из небольшого (счётного) и, в общем случае, переменного числа взаимодействующих атомов (ионов, молекул). Ясно, что минимальное число атомов в кластере равно двум. Верхней границе кластера соответствует такое число атомов, когда добавление ещё одного атома уже не меняет свойства кластера, так как переход количественных изменений в качественные уже закончился. Положение верхней границы кластера неоднозначно, но с химической точки зрения большая часть изменений заканчивается, когда число атомов в группе не превышает 1–2 тысячи. Верхнюю

границу размеров кластера можно рассматривать как границу между кластером и изолированной наночастицей.

Переход от свойств изолированных наночастиц к свойствам объемных (массивных) кристаллических веществ в течение многих десятилетий оставался белым пятном, так как отсутствовало промежуточное звено – компактное твёрдое тело с зёрнами нанометрового размера.

3.1. Электронное строение и структура

Квантовые размерные эффекты начинают оказывать влияние на электронные свойства наноматериалов, когда размер области локализации свободных носителей заряда становится соизмеримым с длиной волны де Бройля

$$\lambda_B = \frac{h}{\sqrt{2m^* E}}, \tag{28}$$

где m^* – эффективная масса электронов; E – энергия носителей; h – постоянная Планка.

Повышение доли атомов, расположенных на поверхностях раздела, с уменьшением размера зерен также может служить причиной изменения электронного строения. Так, в спектрах комбинационного рассеяния и в спектрах катодной люминесценции частиц наноалмаза кроме полос, характерных для алмазного монокристалла sp^3-конфигурации, зафиксированы также полосы, отвечающие sp^2-гибридному состоянию, характерному для графита (рис. 52). Правда, наличие графитовой составляющей в нанокристаллах алмаза может быть связано также с частичной графитизаций в процессе их синтеза и хранения.

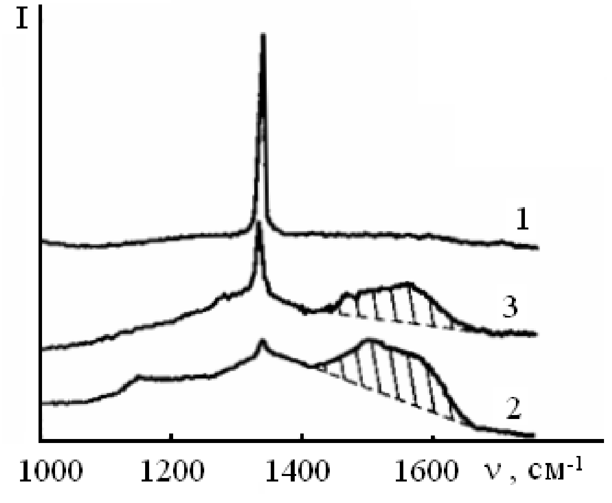
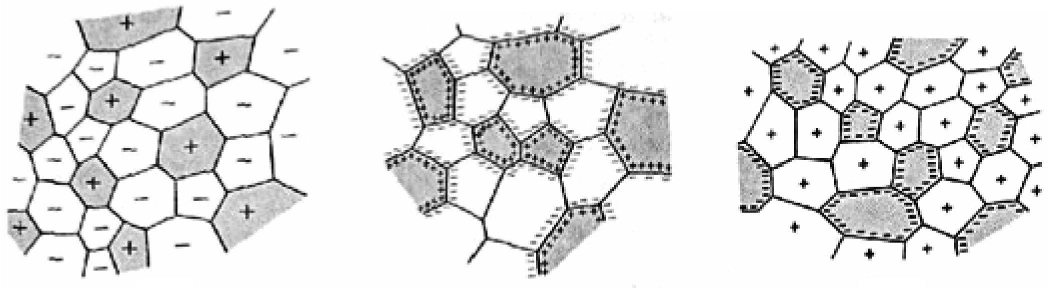


Рис. 52. Спектры комбинационного рассеяния монокристалла алмаза (1) и нанокристаллов алмаза размером 10 (2) и 20 (3) нм

Многообразные взаимосвязи между особенностями структуры и электронным строением выявлены для углеродных и других трубчатых структур. В случае однослойных углеродных трубок результаты теоретических расчетов зонной структуры и экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что зигзагообразные трубки обладают металлической проводимостью, а все спиралевидные трубки – полупроводники, причем ширина запрещенной зоны коррелирует с радиусом трубок (для узкощелевых полупроводников $E_g \sim R^2$, для широкощелевых $E_g \sim R^1$).

Как отмечалось ранее, возможность активного влияния на электронное строение наноматериалов предполагалась Г. Глейтером в начале 80-х гг.

На рис. 53 показаны схемы разных нанокомпозитов, состоящих из различно заряженных кристаллитов. На схеме *а* в структуре представлены *р*- и *s*-кристаллиты (соответственно, дырочные и электронные полупроводники). Для схемы *б* характерно наличие фаз с различной энергией Ферми. Схема *с* предусматривает присутствие металлов и полупроводников.



а б в

Рис. 53. Схемы структуры нанокомпозитов, содержащих фазы различного заряда:
а – полупроводниковые дырочные (+) и электронные (–) кристаллиты;
б – металлические кристаллиты с различной энергией Ферми; в – металлические (–) и полупроводниковые (+) кристаллиты

Изменение заряда поверхности раздела (и соответственно изменение электронного строения) может быть осуществлено наложением внешнего электрического поля. Так, приложение внешнего электрического поля к нанокристаллам платины (1–10 нм) приводит к появлению избыточного заряда (до 0,3 заряда электрона на каждый атом). Существенно меняются также взаимная растворимость и физико-химические свойства систем типа Ag-Fe, Cu-Ni и др.

По химическому составу и распределению фаз можно выделить четыре типа структуры: однофазные, статические многофазные с идентичными неидентичными поверхностями раздела и матричные многофазные. Также выделяют три типа структуры по форме: пластинчатая, столбчатая и содержащая равноосные включения (классификация Г. Глейтера). Эта классификация учитывает возможность сегрегации на межкристаллитных границах (идентичные и неидентичные поверхности раздела). Однако реальное разнообразие структурных типов может быть и более широким за счет смешанных вариантов, наличия пористости, трубчатых и луковичных структур, полимерных составляющих и т. д. Наиболее распространенными являются одно- и многофазные матричные и статистические объекты, столбчатые и многослойные структуры. Последние характерны в большинстве случаев для покрытий.

В целом для структуры наноматериалов характерно обилие поверхностей раздела (межзеренных границ и тройных стыков – линий встречи трех зерен).

На рис. 54 представлена зависимость общей доли поверхностей раздела, а также доли собственно межзеренных границ и доли тройных стыков от размера зерен. Графики построены на основании простых геометрических соображений. Так, общая доля поверхностей раздела составляет: $V_{пр} = 1 - [(L - s)/L]^3 - 3s/L$, доля собственно межзеренных границ $V_{мг} = [3s(L - s)]/L^3$ и, соответственно, доля тройных стыков $V_{тс} = V_{пр} - V_{мг}$. Здесь L – размер зерна; s – ширина границы (приграничной зоны).

Рис. 54. Влияние размера зерна на общую долю поверхностей раздела (1), долю межзеренных границ (2) и тройных стыков(3) при s = 1 нм

Из данных рис. 54 следует, что существенная доля поверхностей раздела (несколько процентов) отвечает по размеру зерен $L < 100$ нм. При $L \leq 10$ нм доля $V_{пр}$ составляет уже несколько десятков процентов, причем в этом интервале значений L доля тройных стыков стремительно растет. Доля поверхностей раздела в общем объеме материала приблизительно равна $3s/L$, где при $s \approx 1$ нм доля $V_{пр} = 50$ % достигается при $L \approx 6$ нм.

Таким образом, если твердое тело состоит из кристаллитов размером несколько нанометров (< 10 нм), то доля поверхностей раздела или доля областей с разупорядоченной структурой весьма велика.

Хотя данные рис. 54 дают лишь приблизительную оценку, поскольку получены с использованием грубых моделей, но, в принципе, они правильно характеризуют долю поверхностей раздела в структуре наноматериалов. Рост этой доли с уменьшением размера зерен – один из факторов, определяющих неравновесное состояние наноматериалов за счет увеличения избыточной свободной поверхностной энергии. Отметим также, что значения межфазной и граничной поверхностной энергии наноматериалов могут отличаться от таковых для обычных крупнокристаллических материалов. Надежные опытные данные об энергетических характеристиках поверхностей раздела в наноматериалах практически отсутствуют.

Следует также иметь в виду, что для пленок (в том числе столбчатых и многослойных) нужно принимать во внимание не только их общую толщину, но и диаметр столбов и толщину отдельных слоев, а также наличие нанозерен внутри пленок, столбов и слоев.

На рис. 55 показано влияние продолжительности осаждения пленок CdS из аммиачного раствора, содержащего ацетат кадмия, тиомочевину и триэтоксиамин, при температуре 75 °С на толщину покрытия и размер зерен.

Согласно данным рис. 55, по существу, все покрытия (даже толщиной более 100 нм) являются наноструктурными. Для покрытия A1N и TiN, полученных, соответственно, электронно-лучевым и дуговым методом, кристаллиты размером примерно 100 нм наблюдались в покрытиях толщиной около 700 нм.

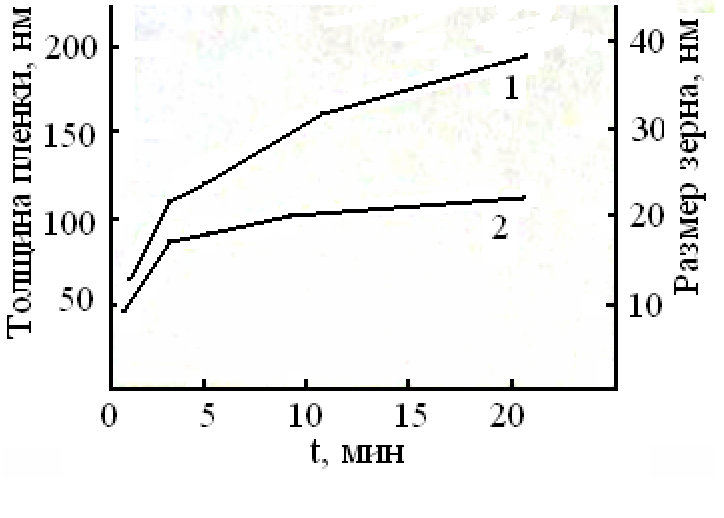


Рис. 55. Влияние продолжительного осаждения пленок CdS на толщину пленки (1) и размер зерен (2)

Для полимерных наноматериалов характерно многообразие структур со сложной иерархией организации и подчиненности. Методами РСА и ПЭМ давно были замечены особенности многих наноструктурных полимерных материалов. Так, в структуре полимеров, кристаллизующихся из расплавов или растворов, наблюдаются ламели – гибкие макромолекулы, складывающиеся наподобие гармошки и разделенные слоями аморфного незакристаллизовавшегося полимера (рис. 56). Толщина ламелей составляет примерно 10–20 нм, а длина доходит до нескольких сотен нанометров. В зависимости от условий кристаллизации могут образовываться «пачки» ламельных структур (например, в полиэтилене), игольчатые образования (например, в полибутене) и т. д.

Дополнительные возможности возникают в многокомпонентных полимерных системах, когда кристаллы составляющих компонентов либо расположены соответствующим образом в аморфной матрице, либо образуют раздельные сферолитные структуры и т. д. Аналогичная ситуация имеет место в системе *полистирол–полиметилметакрилат*. Это так называемые блок-сополимеры, макромолекулы которых состоят из чередующихся монополимерных блоков, отличающихся по составу или строению. Таким образом, надмолекулярная структура многих частично закристаллизовавшихся полимеров уже сама по себе является нанокристаллической.

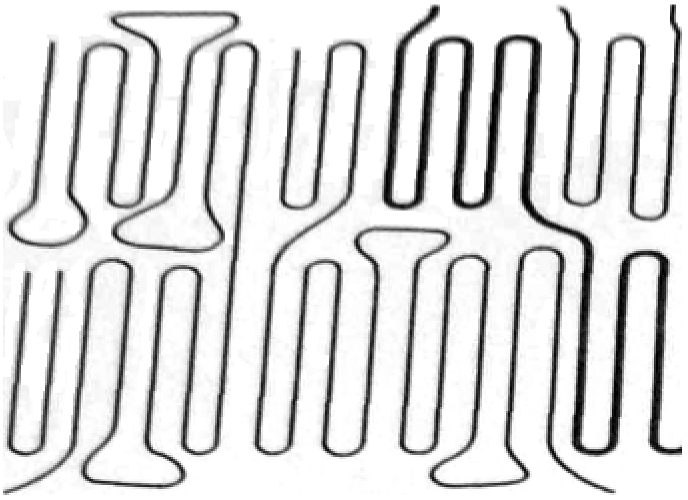


Рис. 56. Схема укладки ламелей, разделенных аморфными участками

В табл. 10 показаны различные типы линейных, разветвленных, сшитых и дендримерных полимерных макромолекул.

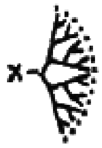
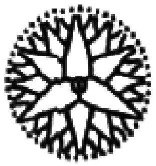
В случае дендримеров (диаметр 4–15 нм), характеризующихся исходящей из одного центра древовидной ветвящейся структурой, металлические наночастицы могут располагаться внутри, где имеются поло-

сти – своеобразные «молекулярные контейнеры». Именно таким образом формируются, например, нанокомпозиты на основе полиамидамина и наночастиц меди.

Топография поверхности многих блок-сополимеров характеризуется правильной периодичностью, что используется для подготовки темплатов (шаблонов), предназначенных для получения полупроводниковых и металлических нанопроволок.

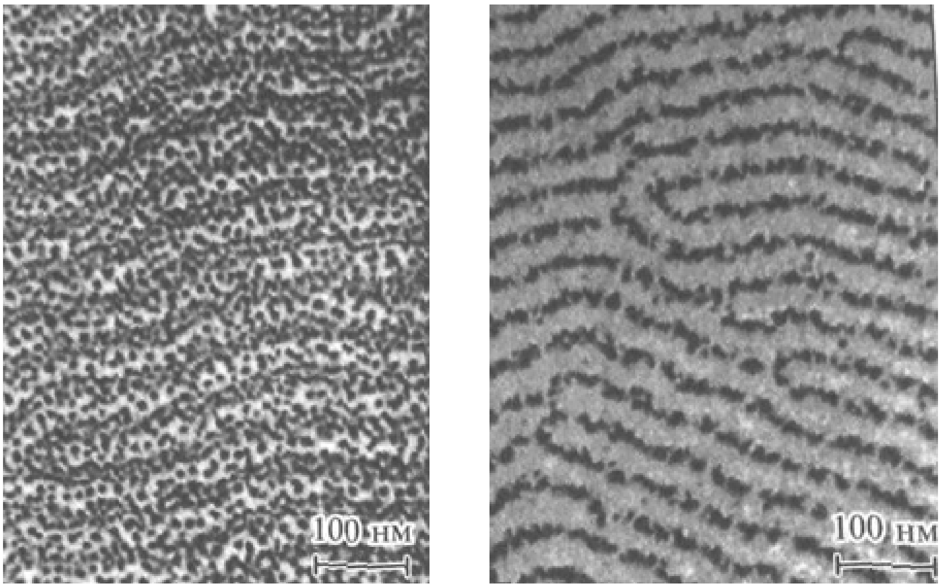
Таблица 10

Основные типы молекулярной архитектуры

Линейный	Разветвленный	Сшитый	Дендример
Гибкий клубок	Статистические короткие разветвления	Редкосшитый	Неидеальный дендрон
Жесткий стержень	Статистические длинные разветвления	Густосшитый	 Идеальный дендрон
Линейный цикл	Регулярные гребнеобразные разветвления	Взаимопроникающие сетки	 Дендример
Полиротоксан	Звездчатые разветвления		

На рис. 57 показана поверхность диблока полистирол-полиметилметакрилата, в желобы которой напылены частицы золота размером около 3 нм. Температурная обработка частиц приводит к их спеканию с образованием более или менее протяженных нанопроволок. К описанным выше полимерным нанокомпозитам тесно примыкают супрамолекулярные структуры, в которых основную роль играют уже не молекулы,

а их ансамбли, связанные посредством вандерваальсовых и электростатических сил и водородных связей. На рис. 58 показаны некоторые типы супрамолекулярных структур с различной архитектурой.



а б

Рис. 57. Наночастицы золота, напыленного на поверхность полимерного шаблона, до нагревания (а) и после нагревания (б) при температуре 180 °С в течение 1 мин

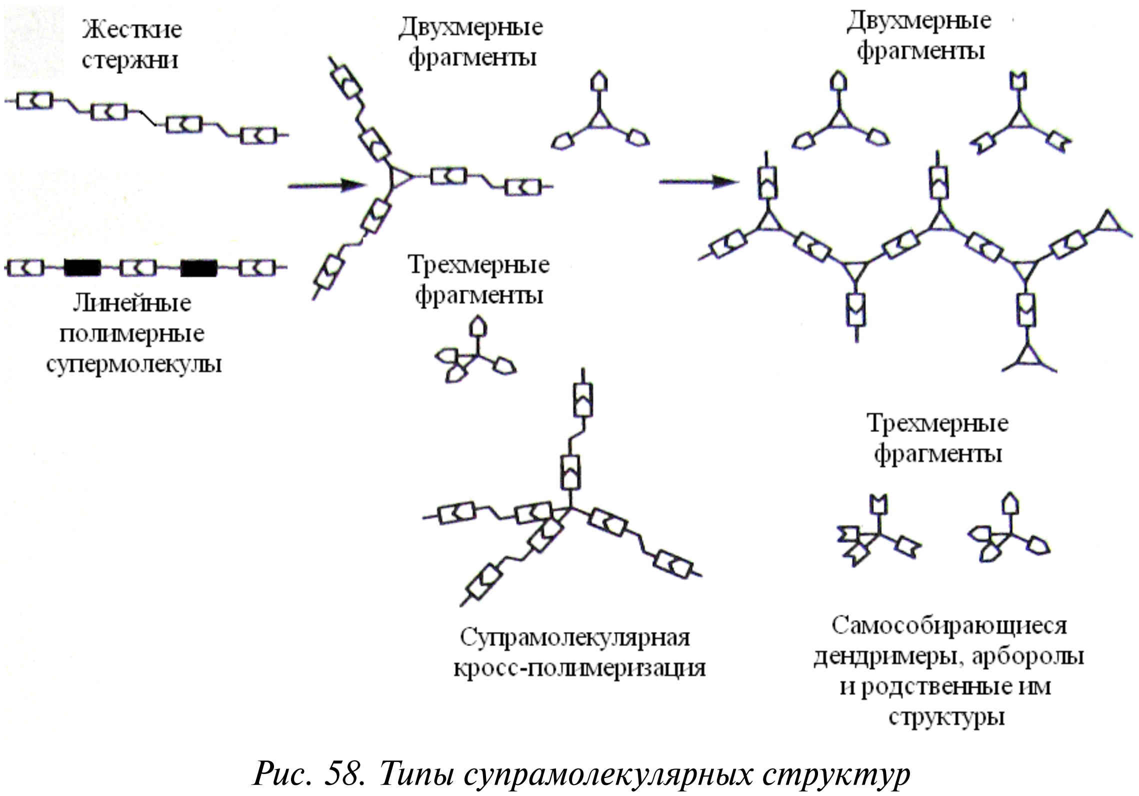


Рис. 58. Типы супрамолекулярных структур

В супрамолекулярных материалах металлические ионы связываются и направляются за счет органических лигандов. Оба компонента сообщают структурам разнообразные фотохимические, электрохимические и другие свойства. Самосборкой могут получаться трехмерные структуры типа рамок, решеток, лестниц. Например, шесть линейных молекул, каждая из которых содержит две пиридиновые и две пиридазиновые группы, удерживаются девятью ионами серебра. Такая спонтанно образовавшаяся решетка показана на рис. 59.

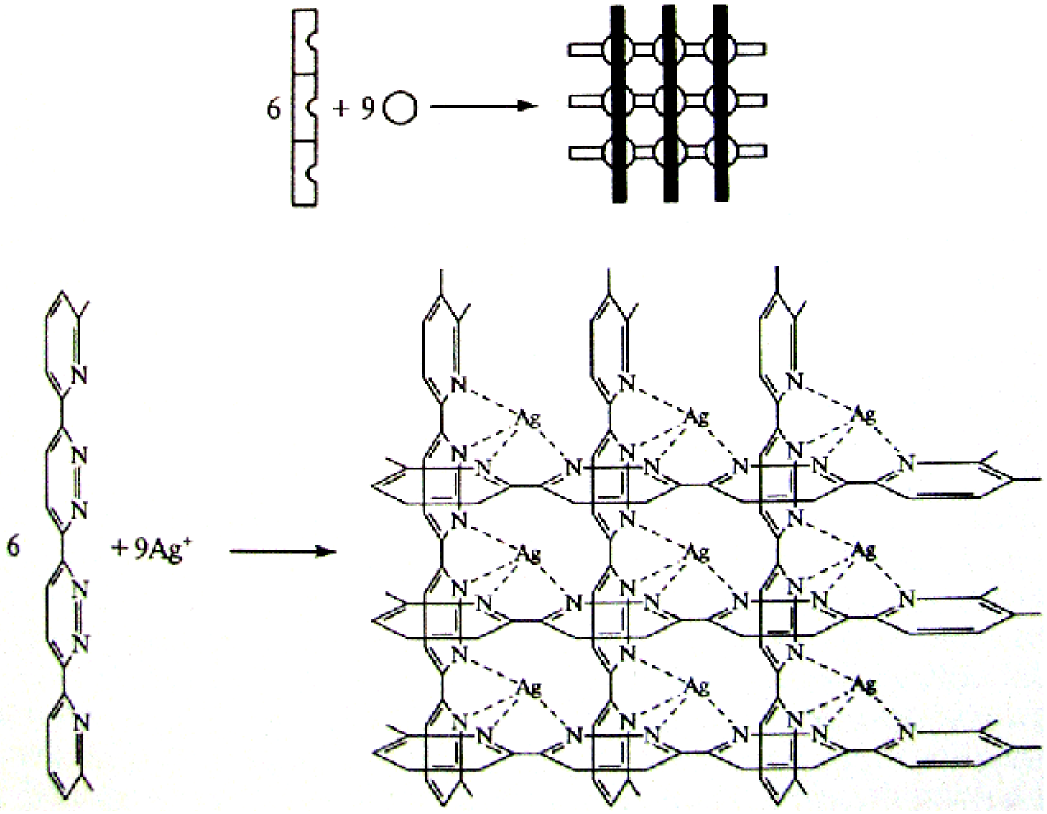


Рис. 59. Схема самосборки решетки из шести линейных молекул и девяти ионов серебра

Нанотехнология, вообще, и супрамолекулярный синтез, в частности, ввели в оборот или, во всяком случае, расширили применение новых понятий, имеющих отношение к наноструктуре:

- рецепторы и субстраты *(receptors and substrates)* – компоненты супрамолекулярных ансамблей; соединения типа *гость–хозяин (guest–host compounds)* – объекты нанокомпозитов;
- шаблонирование *(templating)* – генерирование архитектуры частиц или пор для последующей самосборки;
- самосборка *(self–assembling)* – спонтанная ассоциация нескольких или многих компонентов, приводящая к возникновению ансамблей в виде слоев, пленок, мембран и др.;

- самоорганизация *(self–organization)* – упорядоченная самоассоциация (коллективное поведение), приводящая к возникновению дальнего порядка в расположении ассоциатов.

Тубулярные и луковичные структуры. В настоящее время известны не только углеродные нанотрубки и нанолуковицы, но и аналогичные структуры для других соединений (BN, MoS_2 и др.) и нескольких металлов. На рис. 60 показаны схемы трубок, образующихся в результате свертывания полос атомных сеток графита (графенов) в бесшовные цилиндры. Важная структурная характеристика нанотрубок – хиральность, определяемая взаимной ориентацией гексагональной графитовой сетки по отношению к продольной оси нанотрубки.

Для однослойных трубок различают три возможных варианта свертывания:

- гофр (или кресло) – две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси трубки;
- зигзаг – две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси трубки;
- хиральный (спиралевидный) – каждая пара сторон шестиугольников ориентирована к оси трубки под углом, отличным от 0° и 90°.

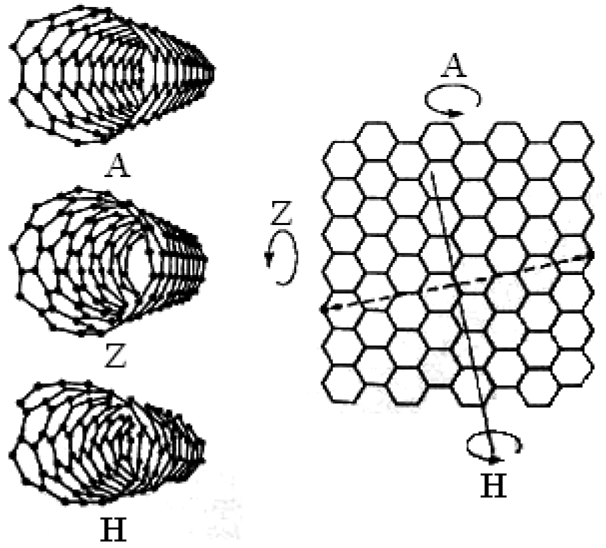


Рис. 60. Схемы свертывания однослойной нанотрубки типа гофр (А), зигзаг (Z) и хиральной трубки (Н)

Трубки могут быть и многослойными, т. е. могут состоять из нескольких коаксиальных цилиндров. Внутренний диаметр трубок изменяется от нескольких долей нанометра до нескольких нанометров. Расстояние между соседними слоями углерода в графене равно 0,34 нм, а расстояние между атомами углерода – 0,142 нм. Теоретически минимальный диаметр углеродной нанотрубки должен составлять около 0,7 нм. Длина нанотрубок может достигать нескольких микрометров и

более. Концы трубок после синтеза закрыты полусферическими или коническими «шапочками», в структуре которых кроме шестиугольных конфигураций содержатся также и пятиугольные. Многослойные образования могут также иметь округлую форму (онионы), в сечении напоминающую луковицу (рис. 61).

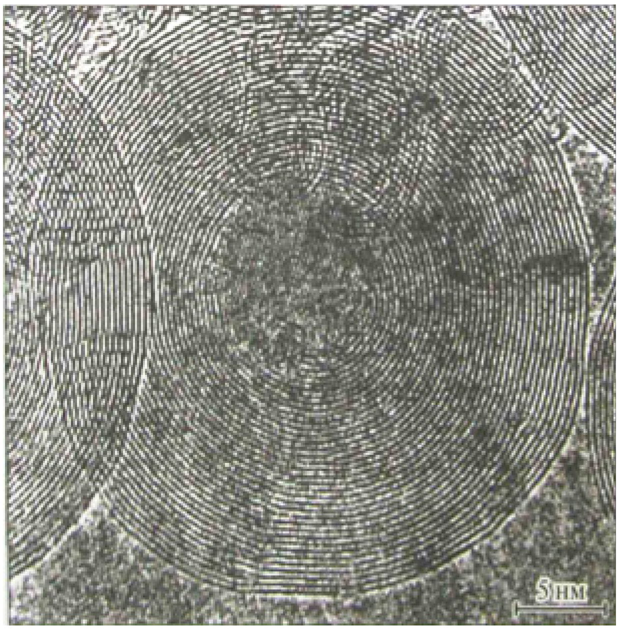


Рис. 61. Электронная микрофотография фуллереновой луковицы, содержащей в центре нанокристаллит алмаза

Внутренние полости нанотрубок и их сростков могут быть заполнены различными веществами, что значительно расширяет возможности реализации различных свойств в системах типа *гость–хозяин*.

Особенности наноструктуры определяют то обстоятельство, что практически все наноматериалы, за исключением супрамолекулярных, по своей природе неравновесны. Удаление этих систем от равновесия обусловлено как наличием избыточной свободной поверхностной энергии, так и присутствием неравновесных фаз, сегрегации, микропор и т. д. Вполне очевидно, что при термических воздействиях, а также в силовых и радиационных полях могут иметь место рекристаллизационные, сегрегационные, гомогенизационные и релаксационные процессы; фазовые переходы; явления распада и образования фаз, аморфизации, спекания и заплывания нанопор (нанокапилляров). Все это может приводить к большей или меньшей эволюции наноструктуры, а иногда и к ее аннигиляции, сопровождаясь изменением физических, химических, механических и других свойств.

Еще один важный аспект стабильности наноматериалов заключается в воспроизводимости структуры и, соответственно, свойств этих объектов. «Неповторяемость» характерна для многих новых техноло-

гий, что часто ограничивает возможности их практического применения. Строгое соблюдение режимов и регламентов не всегда обеспечивает искоренение «неповторяемости», не говоря уже об усложнении и удорожании технологии. Полагают, что это не чисто техническая задача, а вопрос, связанный с возрастающей динамической неустойчивостью хаотических систем, к которым можно отнести и наноструктуры с их существенным отклонением от равновесия и значительными поверхностными и объемными флуктуациями. В более общей постановке этот вопрос связан с выяснением закономерностей самоорганизации в наносистемах, т. е. спонтанного образования и развития структуры, когда возникают бифуркации, символизирующие возможность осуществления нескольких путей эволюции.

При этом поведение системы становится мультимодальным или вариабельным и существенно зависит от флуктуации. Закономерности появления бифуркаций и влияние размерных эффектов на появление мультимодальности практически не изучены. Применительно к наноматериалам процессы самоорганизации должны учитываться на многих стадиях синтеза, консолидации, хранения и эксплуатации. Сюда примыкает и необходимость выявления возможностей самосборки как замены искусственных методов консолидации.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время данные пока не дают возможность четко сформулировать общие принципы создания стабильных наноструктур. Предстоит разработать методы целенаправленного управления стабильностью, особенно, в связи с технологическими, эксплуатационными и экономическими аспектами.

3.2. Фазовые равновесия и термодинамика

Подавляющее большинство наноматериалов, за немногим исключением (например, супрамолекулярные структуры), по своей природе неравновесны. Удаление от равновесия, в самом общем случае, могут обусловливать следующие основные причины:

- обилие поверхностей раздела, что обусловливает избыточную свободную поверхностную энергию;
- наличие в структуре неравновесных фаз, пересыщенных твердых растворов, пограничных сегрегаций, пор и межзеренных несплошностей;
- избыточная концентрация дефектов кристаллического строения;
- наличие остаточных напряжений, связанных с условиями получения;

Частично неравновесность и дефектность наноматериалов уже обсуждались ранее. Но важны как сами по себе индивидуальные избыточные вклады в интегральную свободную энергию, так и изменения фазовых равновесий в наносистемах.

В табл. 11 приведены значения поверхностного натяжения на границах зерен σ_s, оцененные из калориметрических данных.

Таблица 11

Значения поверхностного натяжения на границах зерен некоторых наноматериалов

Объект	Метод изучения	l, нм	σ_s, Дж/м^2
TiO_2	рекристаллизация	34–76	1,28–1,75
Pt	–	8–50	1,00–1,10
Cu	–	40–300	0,72
Ni-P	кристаллизация	6,5–60	0,16–0,47
Se	–	9–22	0,27–0,32

С учетом точности измерений эти данные находятся на уровне таковых для обычных металлов и сплавов (σ_s = 0,3–1,5 Дж/м^2), но обращают на себя внимание более низкие значения, полученные для образцов, изготовленных контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния (Ni-P и Se). Значительно меньшее количество деформационных искажений в этих образцах делает указанные результаты наиболее надежными и представительными.

Следует отметить также, что в ряде исследований было обнаружено некоторое снижение σ_s (иногда в пределах ошибки измерений) с уменьшением размера кристаллитов, что может быть объяснено прогрессирующим разрыхлением поверхностного слоя с уменьшением l.

Теоретически и экспериментально проблема влияния кривизны кристаллитов наноматериалов на энергетические характеристики поверхностей раздела не получила пока однозначного толкования и природа изменения значений σ_s с уменьшением размера зерен остается предметом обсуждения. Здесь полезно коротко изложить существующие представления о термодинамике изолированных наночастиц. Для частиц размером примерно более 10 нм традиционные понятия о поверхностной энергии вполне приемлемы. При диаметре менее 1 нм практически вся частица может приобретать свойства поверхностного слоя, т. е. особого состояния, по сравнению с объемной фазой, и этот случай требует специального подхода. Область 1–10 нм является, таким образом, промежуточной и в каждом конкретном случае требует обсуж-

дения. В первом приближении эти соображения применимы и для термодинамики консолидированных наноматериалов, имея в виду и соображения о минимальном размере нанокристаллов в связи с потерей трансляционной симметрии.

Отметим, что и для изолированных наночастиц ситуация с их энергетическими характеристиками также не вполне ясна. Так, для изолированных частиц известно соотношение Р. Толмена $\sigma(R) = \sigma(\infty)/2\delta$, где $\sigma(R)$, $\sigma(\infty)$ – поверхностное натяжение для капли радиусом R и поверхностное натяжение плоской границы, соответственно; δ – параметр, называемый длиной Толмена.

Принято считать, что с уменьшением R значение $\sigma(R)$ увеличивается ($\delta < 0$). Например, по экспериментальным данным, значения $\sigma(R)$ для наноразмерных изолированных частиц PbS (исходный диаметр 5–20 нм) и Ag (исходный диаметр 10–50 нм) оказались равными 2,45 и 7,2 Дж/м^2, соответственно, что гораздо выше соответствующих значений $\sigma(\infty)$. Но граница применимости этого соотношения для различных наносистем с малым значением R, а также достоверность значений и знака δ пока не ясны.

При рассмотрении термодинамики малых объектов было также обращено внимание на следующие особенности:

1) соотношение Гиббса–Дюгема, связывающее парциальные термодинамические величины компонентов сплава, может не выполняться для нанообъектов, поскольку появляется еще одна степень свободы, обусловленная наличием тождественных и независимых малых частиц (систем);
2) флуктуации термодинамических переменных становятся весьма значительными; эти флуктуации могут быть соизмеримы со средними значениями свойств.

Однако, конкретные условия проявления этих важных особенностей в наносистемах должны быть уточнены.

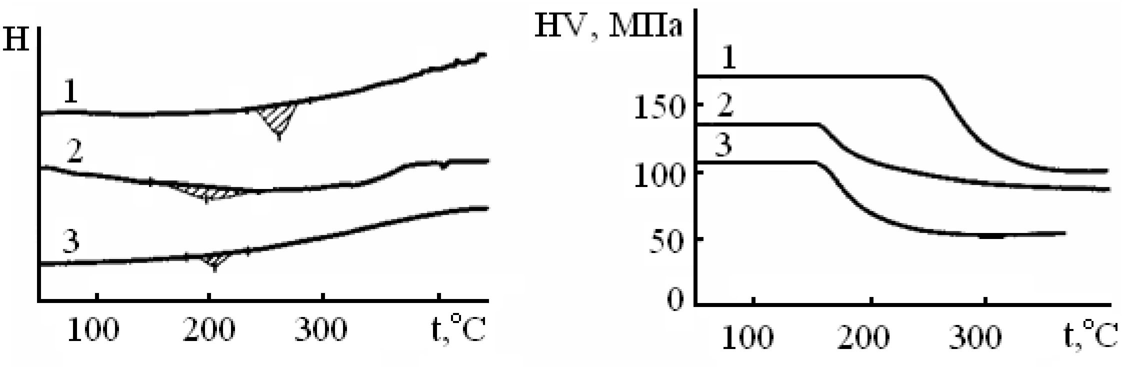
Максимальные значения тепловых эффектов ΔH при рекристаллизационном отжиге образцов с различными исходными размерами кристаллитов (в расчетах принималось: плотность образца – 7,8 г/см^3; σ_s = 0,1 Дж/м^2; ширина границы – 1 нм; масса образца – 50 мг; продолжительность измерения – 100 с) приведены в табл. 12. Значительный тепловой эффект для наноматериалов (l_0 = 5 нм), по сравнению с обычными объектами (l_0 = 5 мкм, 5 мм), вполне очевиден. Это делает полезным использование метода дифференциальной сканирующей калориметрии при исследовании процессов рекристаллизации (параметр $\Delta H/\Delta t$ для современных калориметров составляет около 0,04 мДж/с).

Таблица 12

Максимальные тепловые эффекты ΔH при отжиге

l_0, нм	Объем приграничных областей, %	Площадь приграничных областей, м^2	ΔH, мДж	ΔH/Δt, мДж/с
5	50	3,39	339	3,39
$5 \cdot 10^3$	0,1	$6{,}8 \cdot 10^{-3}$	0,68	$6{,}8 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^6$	10^{-4}	$6{,}8 \cdot 10^{-6}$	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$	$6{,}8 \cdot 10^{-6}$

На рис. 62 показано изменение тепловых эффектов и твердости при отжиге различных образцов серебра. Заметны более высокие тепловые эффекты в случае наноматериалов *1*, а также корреляция в поведении холоднодеформированного серебра *2* и консолидированного из ультрадисперсного порошка *3*. Видна и более высокая термическая устойчивость образцов с примесями кислорода, обусловленная, вероятно, стабилизацией роста зерен за счет образования оксида Ag_2O.



а б

Рис. 62. Тепловые эффекты (а) и изменение твердости, по Виккерсу, при нагрузке 2 Н (б) при нагревании различных образцов серебра со скоростью 10 °С/мин

Предприняты попытки определить вид фазовой диаграммы углерода с учетом влияния ультрадисперсного состояния алмаза и графита. Оценки показывают, что тройная точка, определяющая равновесие графита, алмаза и жидкой фазы, с уменьшением дисперсности твердых компонентов смещается в сторону более низких температур (примерно на 1500–2000 K) и более высоких давлений (примерно на 5 ГПа). Но детали этой очень важной диаграммы состояния должны уточняться как в экспериментальном, так и в теоретическом отношении.

В рамках традиционных термодинамических подходов (приближения Лэнгмюра–Мак-Лина и Фаулера–Гуггенгейма) анализ термодина-

мических свойств наносплавов показал, что интегральная свободная энергия Гиббса G в зависимости от размера зерен может меняться немонотонно, причем минимум G приходится на наноинтервал. Такое поведение связывается с возможным возникновением значительных пограничных сегрегации и изменением поверхностного натяжения на границах зерен.

Отмечено, в частности, что с уменьшением размера частиц предпочтительно образование фаз с меньшей поверхностной энергией, т. е. с более плотной упаковкой. В этом плане фазовые переходы гексагональных и особенно объемноцентрированных структур в гранецентрированные наблюдаются при уменьшении размера частиц, что зафиксировано в случае объемноцентрированных кубических структур тугоплавких металлов (Nb, Mo, W, Ta) и гексагональных плотноупакованных структур редкоземельных металлов (Gd, Y, Dy и др.).

3.3. Механические свойства наноматериалов

Упругость. Как известно, упругие свойства твердых тел определяются характером межатомных взаимодействий и поэтому относятся к числу их фундаментальных характеристик. С другой стороны, упругие характеристики определяют механические свойства материалов. В этой связи исследование упругих свойств наноструктурных материалов представляет большой научный и практический интерес.

Исследовали эволюцию структуры и упругие свойства Cu, подвергнутой интенсивной деформации РКУ-прессованием при комнатной температуре и последующему отжигу при температурах до 500 °C. Упругие модули Юнга E и сдвига G вычисляли из величин скоростей v_l и v_t, соответственно, продольных и поперечных ультразвуковых волн по известным соотношениям:

$$E = p v_t^2 (3v_l^2 - 4v_t^2)/(v_l^2 - v_t^2); \tag{29}$$

$$G = \rho v_t^2, \tag{30}$$

где ρ – плотность Cu (8,94 г/см^3).

Скорости ультразвука измеряли при комнатной температуре эхо-импульсным методом на частоте 5 МГц. Чтобы оценить возможную анизотропию упругих свойств вследствие текстуры, возникающей при деформации, измерения скоростей продольных волн проводили в трех пространственных направлениях. Кроме того, для поперечных волн измерения выполняли при двух различных поляризациях в плоскости ко-

лебаний. Погрешность измерений скорости звука составляла 0,1 %, погрешность определения модулей упругости не превышала 0,3 %.

На рис. 63 представлены полученные зависимости скоростей продольных и поперечных ультразвуковых волн от температуры отжига для образцов наноструктурной Cu чистотой 99,997 %. Можно видеть, что по мере увеличения температуры отжига наблюдается повышение скоростей для всех направлений распространения ультразвука с резким увеличением их значений при температуре 125 °С.

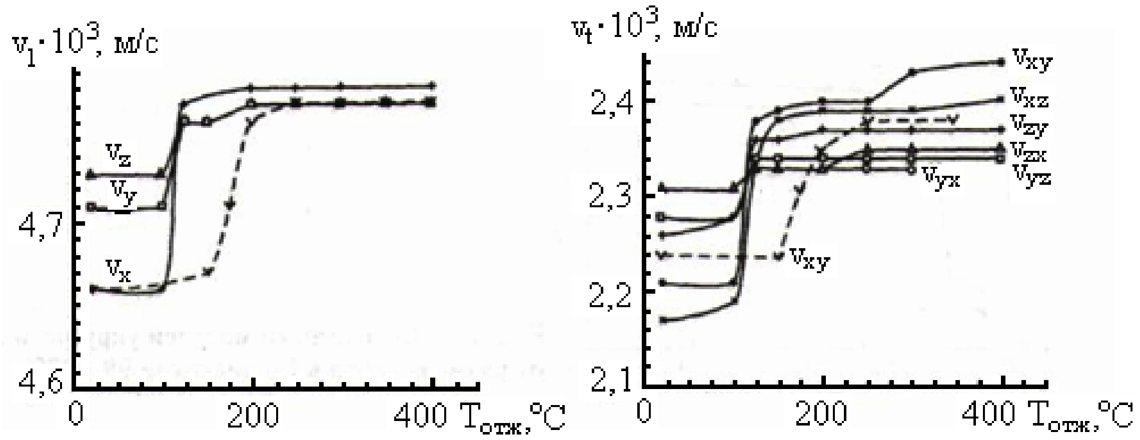


Рис. 63. Скорости продольных (а) и поперечных (б) ультразвуковых волн в трех взаимно перпендикулярных направлениях (ось x направлена вдоль оси деформации) в зависимости от температуры отжига для образцов Cu чистотой 99,997 %. Штрихом обозначены аналогичные зависимости для Cu чистотой 99,98 %

Характер изменения скоростей на рис. 63 можно разбить на три участка. На первом участке (до 100 °С) заметных изменений скоростей продольных волн не происходит, скорости поперечных волн в двух направлениях по одной из поляризаций несколько увеличиваются. При этом наблюдаются небольшие различия в абсолютных величинах скоростей вдоль разных направлений распространения, связанные, видимо, с текстурой деформации. Отжиг при температурах около 125 °С приводит к резкому увеличению скоростей по всем направлениям. Для продольных волн этот рост составляет до 3 %, для поперечных – 8 %. При дальнейшем увеличении температуры отжига до 150 °С и выше (вплоть до 500 °С) скорости меняются незначительно. Характер изменения скоростей звука с температурой отжига в Cu чистотой 99,98 % аналогичен изменениям в более чистой Cu (на рис. 63 приведены зависимости от температуры отжига скоростей звука в Cu чистотой 99,98 % вдоль одного из направлений), хотя уменьшение чистоты материала

приводит к повышению характерной температуры, при которой наблюдается резкое увеличение скоростей звука, до 175 °С.

Электронно-микроскопические исследования показали, что после деформации в обоих типах Cu формируется однородная наноструктура со средним размером зерна 0,2 мкм. Ее особенностью является то, что на границах зерен отсутствовал характерный полосчатый контраст, указывавший на неравновесность их структуры. Исследование структуры Cu чистотой 99,997 % после различных термообработок показывает, что к существенным изменениям приводит отжиг при температуре около 125 °С. В этом случае большинство зерен имеет границы с типичным полосчатым контрастом, т. е. границы становятся равновесными. Контуры экстинкции внутри зерен практически полностью исчезли, что свидетельствует о снятии внутренних напряжений, а зерна остались свободными от дислокаций. Размер зерен в этом состоянии составил около 0,6 мкм.

С повышением температуры отжига до 150 °С и выше средний размер зерна увеличивается (до 1 мкм и более), при этом вид границ не меняется. В Cu чистотой 99,98 % структурные изменения имели аналогичный характер, но были смещены примерно на 50 °С в область более высоких температур.

На рис. 64 показаны зависимости E и G меди от среднего размера зерен d. Можно видеть, что при $d \approx 0,6$ мкм наблюдается резкий скачок, что соответствует температуре отжига 125 °С. Увеличение модуля Юнга составляет 13 %, модуля сдвига – 12 %. Аналогичное изменение упругих свойств при близком размере зерна, соответствующем температуре отжига 175 °С, происходит и в Cu чистотой 99,98 %. Интересно, что при больших размерах зерен, соответствующих отжигу при более высоких температурах, значительных изменений упругих модулей не происходит.

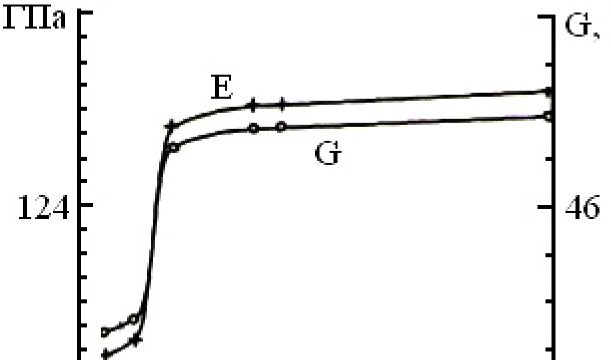


Рис. 64. Зависимости модулей упругости E и G от размера зерна в Cu чистотой 99,997 %

Возможны три возможных механизма столь сильного изменения эффективных упругих модулей наноструктурной Cu в результате отжига при температурах около 125 и 175 °С для двух исследованных типов Cu, соответственно. Это, во-первых, влияние высоких внутренних напряжений, которые могут приводить к изменению эффективных упругих констант. Во-вторых, влияние решеточных дислокаций, которые, как известно, могут уменьшать упругие модули. В-третьих, возможный механизм – это вклад в уменьшение модулей зернограничных атомов, поскольку упругие модули в границах зерен являются иными, чем в объеме материала.

Внутренние напряжения. Нетрудно оценить величины внутренних напряжений, которые были бы необходимы, чтобы обеспечить наблюдаемое уменьшение упругих модулей. Вклад их в изменение модулей может быть записан в виде

$$M^1 = M + A\langle\varepsilon\rangle, \qquad (31)$$

где M – упругие модули; A – упругий модуль третьего порядка.

Поскольку по порядку величины $A/M \approx 10$, то для изменения эффективных модулей на 10 % средняя упругая деформация $\langle\varepsilon\rangle$ по образцу должна быть 10^{-2}, что значительно выше экспериментально наблюдаемой.

Решеточные дислокации. Согласно струнной модели дислокаций Гранато–Люкке, вклад дислокаций в изменение модуля при комнатной температуре описывается выражением:

$$\Delta G/G = (Gb^2NL/(\pi^4C))(1/(1+(w\tau)^2), \qquad (32)$$

где b – вектор Бюргерса; C – линейное натяжение дислокаций; N – плотность дислокаций; L – средняя длина свободного дислокационного сегмента; $\tau = BL^2/\pi^2C$ (B – коэффициент вязкого торможения).

Можно провести оценки, какова должна быть величина L, чтобы обеспечить наблюдаемые изменения. Согласно результатам структурных исследований, средняя плотность решеточных дислокаций в зернах не превышает 10^9 см$^{-2}$, поэтому для того, чтобы $\Delta G/G$ составила ~10 %, необходимы величины $L \sim 10^{-4}$ см, что почти на порядок больше размера зерна (0,2 мкм). Таким образом, можно заключить, что решеточные дислокации также не позволяют описать наблюдаемое изменение модулей, где исследовали наноструктурную Cu методом внутреннего трения.

Упругие модули границы. Если предположить, что упругие модули границ (межзеренной области) отличаются от упругих модулей идеального кристалла, то эффективные модули поликристаллического мате-

риала будут комбинацией упругих модулей кристаллической матрицы и границ, и если объем, занимаемый границами, существен, то это может привести к заметному изменению эффективных модулей. Грубую оценку сверху для упругих модулей границ зерен можно получить, используя приближение Ройса, т. е. считая, что эффективные упругие модули M такого композита можно записать в виде

$$M^{-1} = (1 - \alpha)M_{\text{кр}}^{-1} + \alpha M_{\text{гр}}^{-1}, \tag{33}$$

где α – относительный объем границ; $M_{\text{кр}}$ – модуль кристаллической матрицы; $M_{\text{гр}}$ – модуль границы.

Можно принять $\alpha = 3\Delta d/d$, где d – размер зерна; Δd – ширина границы. В качестве M берутся упругие модули Cu после отжига при 500 °С, когда вкладом границ заведомо можно пренебречь. В наноструктурном металле эффективная физическая ширина границ зерен значительно превышает кристаллографическую ширину границ. Если принять, что для Cu со средним размером зерен 0,26 мкм и неравновесными границами величина Δd составляет 4 нм, то для модулей M получаются величины, составляющие 15–17 % $M_{\text{кр}}$, т. е. весьма низкие значения. Если учесть, однако, что полученные величины являются оценкой сверху по всем границам и что даже в аморфных металлах модули понижаются лишь на 20–30 %, по сравнению с кристаллическим состоянием, то данное предположение, что наблюдаемые изменения обусловлены низкими значениями упругих модулей границ, кажется маловероятным. Более того, недавние численные расчеты дают величину модуля сдвига границ зерен, близкую к упругим модулям кристалла.

В то же время следует отметить, что уменьшение упругих модулей после сильной пластической деформации наблюдали и в поликристаллах Cu с существенно большим размером зерна, где о вкладе границ в этом смысле вряд ли можно говорить. Из сравнения результатов измерений упругих модулей с данными структурных исследований вытекает, что основное изменение упругих характеристик происходит при переходе структуры границы от неравновесного к равновесному состоянию. Вместе с тем рост зерен, если структурное состояние границ не меняется, не приводит к заметным изменениям упругих свойств. Поэтому в качестве еще одной из возможных причин наблюдаемого эффекта следует рассмотреть динамическую перестройку неравновесных границ в поле механических напряжений, создаваемых звуковой волной. Как показано выше, после интенсивных пластических деформаций формируются наноструктуры с неравновесными границами зерен. В отличие от обычных равновесных большеугловых границ они созда-

ют дальнодействующие напряжения, которые обусловлены наличием большой плотности зернограничных дефектов.

Отжиг при относительно низких температурах приводит к трансформации зернограничной структуры, перестройке неравновесных границ в относительно равновесные, благодаря аннигиляции неравновесных дефектов, что сопровождается релаксацией напряжений вдоль границ. Очевидно, что движение зернограничных дефектов в поле напряжений звуковой волны, их упругая релаксация приводят к дополнительной деформации и объясняют понижение эффективных упругих модулей. К сожалению, сейчас трудно конкретизировать природу этих зернограничных перестроек и необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования этого эффекта.

Как было показано ранее, ИПД сопровождается, помимо формирования наноструктур, активными процессами текстурообразования, которые могут приводить к анизотропии структурно-чувствительных физических и механических свойств. К таким свойствам относятся и упругие свойства. Следует, однако, отметить, что в рассмотренных случаях при исследованиях упругих свойств наноматериалов, полученных ИПД, измеряли лишь абсолютные значения упругих модулей, а не их анизотропию. Роль кристаллографической текстуры в формировании упругих свойств наноструктурных материалов явилась объектом специальных исследований.

Известно, что при отжиге чистой холоднокатаной Cu происходят наиболее яркие изменения характера кристаллографической текстуры, когда текстура деформации изменяется на текстуру рекристаллизации. Это приводит к коренному изменению характера анизотропии упругих свойств в данном материале. Экспериментальное определение анизотропии упругих свойств в листовых материалах представляет собой сложную процедуру, поскольку требует получения довольно больших образцов, вырезанных под разными углами по отношению к направлению прокатки в плоскости образца. С другой стороны, имеется возможность предсказания анизотропии упругих свойств на основе знания некоторых констант монокристаллов и характера кристаллографической текстуры, описываемой функцией распределения ориентировок (ФРО). Следует учесть, что малый размер экспериментально получаемых образцов может существенно затруднить или сделать невозможным экспериментальное измерение анизотропии упругих свойств. Такая ситуация достаточно типична в настоящее время для наноструктурных материалов, получаемых ИПД.

При проведении теоретических расчетов анизотропии модуля Юнга считается, что упругие свойства поликристаллических материалов определяются константами упругости монокристаллов и преимущественными ориентировками зерен в пространстве. При этом обычно пренебрегают взаимодействием между соседними зернами и пользуются различными аппроксимациями. Наиболее близкой к эксперименту является аппроксимация Хилла, который предложил брать среднее от аппроксимаций Фойгта (одинаковая деформация всех зерен) и Ройса (одинаковое напряжение во всех зернах).

Большой интерес представляют результаты исследования механических свойств тубулярных наноструктур. Для однослойных углеродных нанотрубок получены следующие значения разрушающего напряжения и модуля упругости: 30 ГПа и 1000 ГПа, соответственно. Однако разброс результатов был довольно значительным: соответственно, 13–52 и 320–1470 ГПа, что связано как с особенностями методики измерений (опыты проводились со жгутами диаметром 20–40 нм, составленными из нанотрубок диаметром 1,4 нм), так и с возможной структурной неравномерностью объектов. Для многослойных трубок результаты определений примерно такие же: 11–63 и 320–1470 ГПа.

В заключение следует еще раз отметить некоторые особенности механических свойств у наноматериалов. Во-первых, это многоуровневый характер влияния на прочность и, особенно, на пластичность не только размера зерна, но и пористости, наличия примесей, пограничных сегрегации и включений, текстуры, остаточных напряжений, природы границ и т. д. Во-вторых, при анализе размерных зависимостей использование такого понятия, как средний размер кристаллитов, не всегда может дать исчерпывающую информацию и во многих случаях следует принимать во внимание распределение зерен по размерам. Небольшие количества больших зерен могут быть довольно значительными по объему и, соответственно, могут влиять на те или иные свойства наноматериалов. Наконец, в-третьих, в силу ограниченности числа образцов многие результаты кажутся недостаточно представительными и нуждаются в дополнительной и независимой проверке. Все это делает проведение исследований в этом направлении и анализ полученных результатов достаточно непростым и свидетельствует, наряду с отмеченными ранее некоторыми из нерешенных вопросов, о необходимости проведения дополнительных работ.

3.4. Теплофизические свойства наноматериалов

Из общих соображений следует, что наличие большого количества атомов на поверхностях раздела должно оказывать значительное влияние на фононный спектр и связанные с ним термические свойства (теплоемкость, тепловое расширение, температура плавления, решеточная составляющая теплопроводности и др.). Согласно опытным данным, полученным при исследовании неупругого рассеяния нейтронов, и теоретическим расчетам, функции распределения, колебательных частот $g(\nu)$ обычных материалов и нанообъектов заметно отличаются. В фононном спектре наноматериалов появляются дополнительные, как низкочастотные, так и высокочастотные, моды. Изменение динамики кристаллической решетки при переходе от макроскопических монокристаллов к нанокристаллам таково, что происходит увеличение амплитуды колебаний атомов, а фононный спектр в целом как бы смягчается (рис. 65).

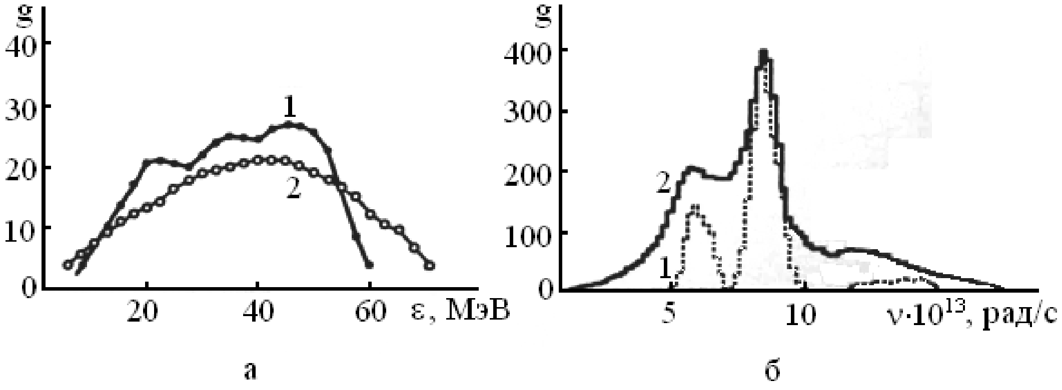


Рис. 65. Функция распределения энергий (а) и частот (б) фононных спектров

Многими исследователями было обнаружено повышение теплоемкости для наноматериалов. В табл. 13 приведены данные для различных объектов. Большие различия в значениях теплоемкости, по сравнению с обычными крупнокристаллическими образцами, характерны для образцов, получение которых связано с деформационными искажениями (Pd, Cu, Ru). Для селена и сплава Ni-P эти различия невелики, поскольку кристаллизация из аморфного состояния не сопровождается образованием значительных деформационных дефектов. В области низких температур картина имеет более сложный характер, поскольку, например, электронная теплоемкость наноматериалов может претерпевать значительные изменения в связи с отмеченной ранее возможной деформацией электронного спектра. Можно ожидать, что квантовые размер-

ные эффекты будут оказывать влияние на электронную составляющую теплоемкости при температуре, меньшей $q/k_в$, где q – расстояние между электронными уровнями; $k_в$ – постоянная Больцмана.

Таблица 13

Значения теплоемкости для материалов в различных состояниях при 250 К

Материал	Нанокристаллическое состояние			Аморфное состояние	Крупнокристаллическое состояние
	Метод получения	l, нм	c, Дж/(моль·К)		
Pd	Метод Глейтера	6	37,0	27,0	25,0
Cu	То же	8	26,0	–	24,0
Ru	Измельчение	15	28,0	–	23,0
Ni-P	Кристаллизация	6	23,4	23,4	23,2
Se	То же	10	24,5	24,7	24,1

Для наноструктур Cu, Ag, Au, In и других выявлены существенные немонотонные эффекты при измерении низкотемпературной теплоемкости. На рис. 66 показаны низкотемпературные (T < 10 К) зависимости теплоемкости для компактированной нанокристаллической меди (в случае наложения магнитного поля 6 Т и в отсутствие поля) и коллоидного серебра. Для сравнения приведены также кривые $c = f(T)$ для крупнокристаллических образцов.

Видно, что практически для всех случаев наблюдается заметное повышение теплоемкости для наноструктур, хотя наложение магнитного поля меняет ситуацию при T < 1 К, вероятно, в связи с влиянием магнитных примесных и изотопных возбуждений. Аналогичным образом, в этом интервале температур меняется теплоемкость коллоидного золота. Природа немотонного изменения теплоемкости при T< 1 К не всегда поддается объяснению и нуждается в дальнейшем изучении.

Под влиянием размеров кристаллитов претерпевают изменения и такие параметры фононного спектра, как характеристическая температура и фактор Дебая–Уоллера, отражающий атомные смещения. В табл. 14 приведены средние значения статических составляющих фактора Дебая–Уоллера B_s в дебаевском и эйнштейновском приближениях и соответствующие характеристические температуры Θ_D, Θ_E и для образцов селена, изготовленных контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния, т. е. с минимальными деформационными искажениями. Эти данные получены с помощью известной процедуры

оценки характеристической температуры из измерений интенсивности рентгеновских рефлексов в интервале T = 88...325 K.

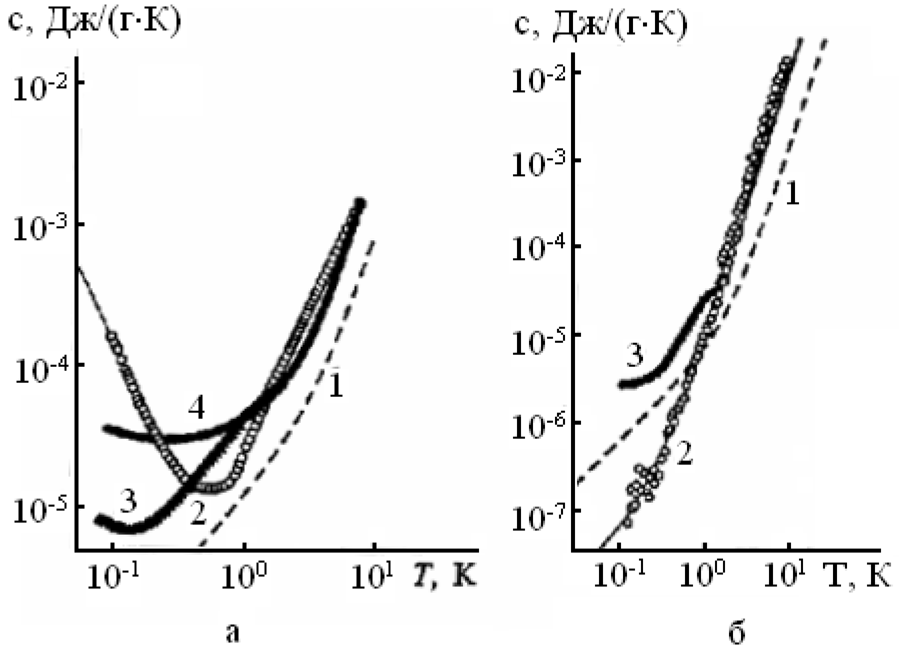


Рис. 66. Температурная зависимость теплоемкости нанокристаллической меди (а) и коллоидного серебра (б):
а — для крупнокристаллического образца (7) и образца с размером частиц l = 6,0 (2, 4), 8,5 (3) нм при наложении магнитного поля 6 Т (2) и в отсутствие поля (7, 3);
б — для крупнокристаллического образца (7) и образца с размером частиц l = 10 нм (2, 3) при наложении магнитного поля 6 Т (2) и в отсутствие поля (3)

Таблица 14

Статические составляющие фактора Дебая–Уоллера и значения характеристической температуры для образцов селена с различным размером кристаллита

Размер зерна, нм	Приближение Дебая		Приближение Эйнштейна	
	$B_s \cdot 10^4$, нм^2	Θ_D, K	$B_s \cdot 10^4$, нм^2	Θ_E, K
13±2	77	118,8	67	116,9
19±1	53	122,1	43	120,6
21±2	44	130,0	33	127,9
24±2	27	133,1	16	131,3
46±4	14	134,0	3	132,2
≥1000	8	135,9	20	134,0

Как видно из табл. 14, с уменьшением размера кристаллитов убывает характеристическая температура и возрастает фактор Дебая–Уол-

лера, статическая составляющая которого является преобладающей, по сравнению с температурно-зависимой динамической составляющей. Конечно, при анализе данных табл. 14 следует иметь в виду известный схематизм дебаевского и эйнштейновского приближений, тем более по отношению к такому объекту, как селен с некубической структурой.

Компьютерное моделирование термодинамических свойств наночастиц полиэтилена также показало снижение температуры плавления и стеклования при уменьшении диаметра частиц (рис. 67).

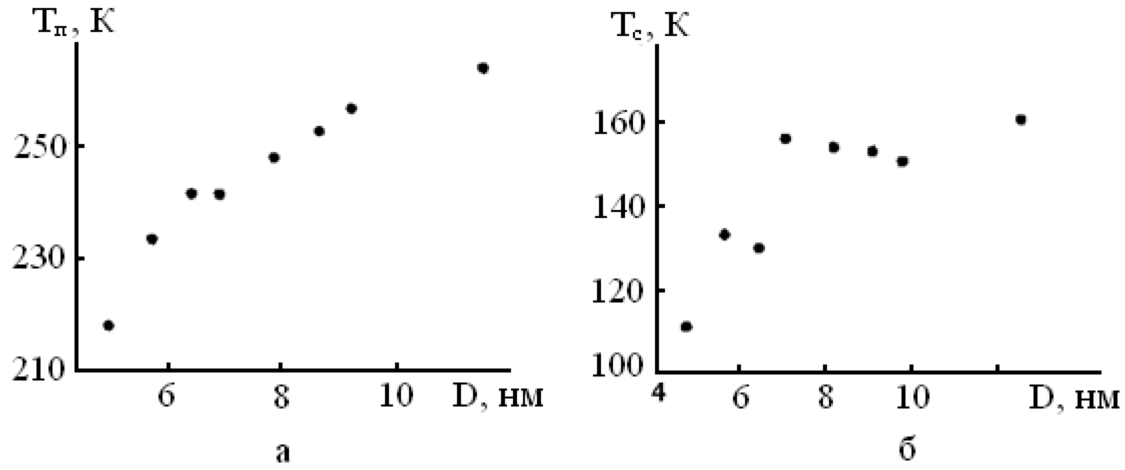


Рис. 67. Зависимость температуры плавления $T_п$ (а) и температуры стеклования $T_с$ (б) полиэтилена от диаметра D частиц при длине цепи 100 мономеров

3.5. Электрические свойства наноматериалов

Удельное электросопротивление металлов ρ существенным образом зависит от концентрации дефектов кристаллического строения. Хорошо известно, что на величину ρ влияют точечные дефекты и дислокации. Однако влияние границ зерен на величину электросопротивления поликристаллических материалов исследовано весьма слабо. Подобные результаты могут быть получены в результате исследования зависимостей величины электросопротивления ρ от среднего размера зерен *D*. В обычных поликристаллах с размером зерен в десятки и сотни микрометров эффект, связанный с границами зерен, мало существен в связи с невысокой протяженностью границ зерен в структуре. С другой стороны, в случае наноструктурных металлов размер зерен становится соизмеримым с величиной свободного пробега электронов проводимости. В связи с этим проблема электросопротивления нано-

структурных металлов приобретает большой интерес, как с физической, так и с практической точки зрения.

Ряд исследований электросопротивления, в зависимости от размера зерен для $d < 1$ мкм, проводился на образцах, полученных компактированием ультрадисперсных порошков, и на электроосажденных фольгах. В первом случае, однако, было трудно отделить влияние остаточной пористости на электросопротивление образца, а во втором случае на него влияли также внешние поверхности фольги из-за малой толщины последних, сравнимой с длиной свободного пробега электронов.

В этой связи важное значение имеют результаты исследований электросопротивления, проведенных методами ИПД наноструктурных образцов, которые являются объемными и не имеют пористости.

Подобные исследования проводились при температуре жидкого азота потенциометрическим (компенсационным) методом на образцах Cu (чистотой 99,98 %), подвергнутых ИПД кручением с логарифмической степенью деформации $e = 7$. Такая обработка привела к формированию зеренной структуры с размером зерен 140 нм. В теле большинства зерен дислокации практически отсутствовали. Границы зерен оказались преимущественно большеугловыми и равновесными. Образцы, отожженные при высоких температурах, имели средний размер зерен 13 мкм и более. Было обнаружено, что удельное электросопротивление ρ интенсивно деформированного образца уменьшается с ростом температуры отжига (рис. 68).

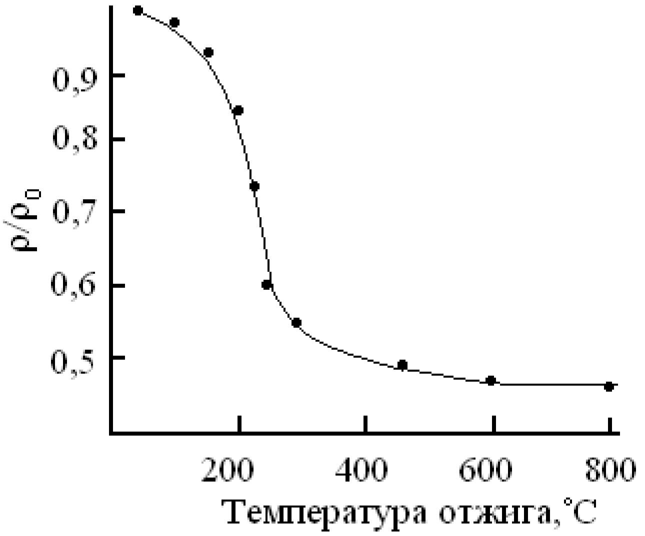


Рис. 68. Зависимость удельного сопротивления Cu от тепературы отжига (ρ_0 – удельное сопротивление ИПД Cu)

Уменьшение носило нелинейный характер. Последовательный отжиг до 200 °C приводил к относительно слабому падению на 15 %, связанному с отжигом избыточных вакансий. Начиная с $T_{отж} = 200$ °C и вы-

ше, уменьшение величины ρ было связано прежде с интенсивным возвратом и началом роста зерна в металле. С повышением $T_{отж}$ электросопротивление плавно приблизилось к величине, характерной для крупнокристаллической Cu.

Результаты исследования зависимости электросопротивления от обратной величины среднего размера зерен представлены на рис. 69. Электросопротивление выражено в относительных единицах. При этом за единицу принято значение, к которому электросопротивление стремится при температуре отжига, близкой к температуре плавления. Очевидно, что это значение соответствует электросопротивлению монокристаллической меди. Данная зависимость носит нелинейный характер.

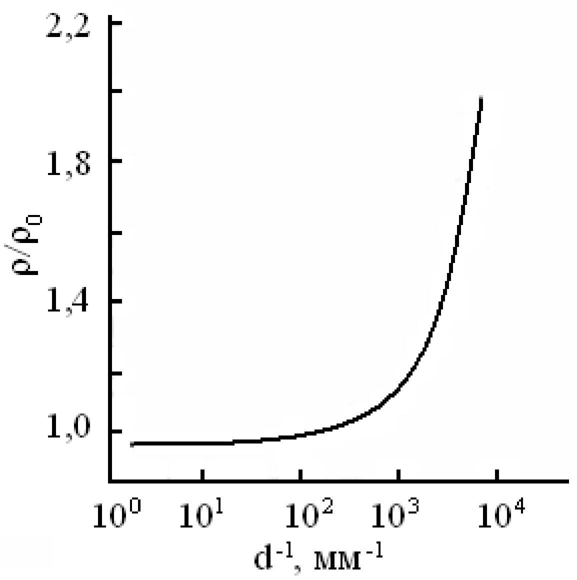


Рис. 69. Зависимость удельного сопротивления Cu от среднего размера зерна (ρ_0 – удельное сопротивление ИПД Cu). Измерения проводились при температуре жидкого азота

Экспериментальные данные о зависимости электросопротивления Cu от размеров зерен в исследованном диапазоне от 0,2 до 13 мкм удалось описать с помощью хорошо известной модели Маядаса–Шацкера, разработанной для тонких пленок. Точнее, с помошью той ее части, которая описывает частичное отражение электронов проводимости от границ зерен, представляемых в виде потенциальных барьеров. Получено следующее выражение:

$$\rho_0/\rho = 1–3/2 + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln(1 + 1/\alpha), \quad (34)$$

где $\alpha = l/d*R/1 - R$; ρ_0 – удельное электросопротивление монокристалла; l – длина свободного пробега электронов в монокристалле; d – средний размер зерен в образце; R – коэффициент зеркального отражения электронов проводимости от границ зерен.

Сравнение результатов, полученных с помощью расчетов в рамках данной модели, с экспериментальными результатами для случая Cu показывает, что они хорошо согласуются при $lR/(1 - R) = 0{,}097$ мкм. Используя данные для скорости Ферми $1{,}57 \cdot 10^8$ см/с и времени релаксации $2{,}1 \cdot 10^{-13}$ с при температуре 77 K, вычислена длина свободного пробега электронов проводимости в Cu: $l = 0{,}33$ мкм. Исходя из этих результатов, коэффициент зеркального отражения электронов проводимости от границ зерен в Cu, подвергнутой ИПД, оказался равным $R = 0{,}23$. Эта величина близка к величине 0,24, типичной для крупнокристаллической Cu. Следовательно, для довольно большой части электронов проводимости границы зерен являются непреодолимыми барьерами. Дальнейшее уменьшение размеров зерен в нанокристаллическую область может привести к переходу некоторых металлов в изолятор.

Аналогичные исследования электросопротивления проводились и в наноструктурном Ni (99,99 %), полученном ИПД кручением. Исследование электросопротивления в наноструктурном Ni представляет дополнительный интерес в связи с обнаруженными после отжига выше температуры Кюри T_c и последующего охлаждения внесенными зернограничными дислокациями, сильно влияющими на физические свойства.

После отжига при 150 °C электросопротивление Ni, подвергнутого ИПД, претерпело небольшой возврат, равный 18 % (рис. 70). При 200 °C наблюдалось резкое уменьшение электросопротивления (на 29 %). Последующий отжиг при 300 °C слегка уменьшил электросопротивление. Выше температуры Кюри T_c электросопротивление возросло. После отжига при 500 °C наблюдался значительный рост электросопротивления.

Причиной наблюдаемых изменений электросопротивления при температурах от комнатной до 175 °C является аннигиляция точечных дефектов. В этой области температур размер фрагментов структуры практически не меняется. Изменение электросопротивления в области температур 175...200 °C связано с увеличением среднего размера зерен. Значительное исчезновение границ зерен, развитых в наноструктурном состоянии, определяет резкое уменьшение электросопротивления в этой области. Наблюдавшаяся зависимость электросопротивления от размера зерен в области температур 175...300 °C также может быть описана в рамках модели Маядаса–Шацкера. Сравнение экспериментальных результатов с результатами расчетов в рамках этой модели приводит к хорошему согласованию при значении коэффициента зеркального отражения $R = 0{,}38$. Это значение меньше, чем 0,44, полученное для отожженных тонких пленок Ni чистотой 99,99 %. Поскольку включе-

ния на границах зерен могут быть дополнительными барьерами для движущихся электронов проводимости, меньшие значения *R* могут быть результатом использования более чистого Ni.

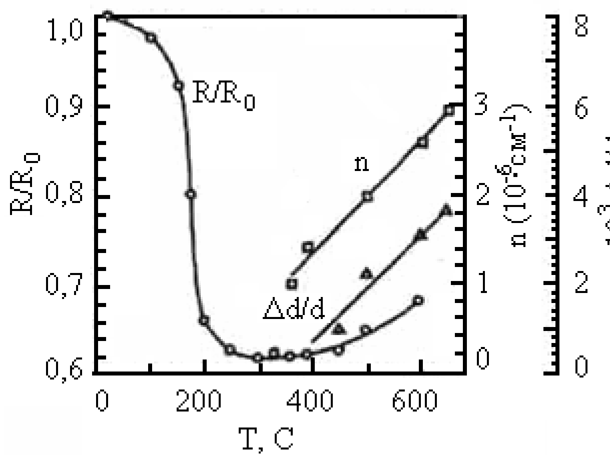


Рис. 70. Электросопротивление ИПД Ni в зависимости от температуры отжига:
R_0 – электросопротивление сильнодеформированного образца (электросопротивление измерялось при 77 К);
n — плотность внесенных зернограничных дислокаций;
Δd/d – микроискажения кристаллической решетки

Электросопротивление Ni, отожженного выше температуры Кюри, не может описываться простой зависимостью от размера зерен. Здесь наблюдается значительный рост электросопротивления. Известно, что в Ni, отожженном выше температуры Кюри, появляются внесенные зернограничные дислокации (ВЗГД). Показано также, что плотность ВЗГД увеличивается с ростом температуры выше температуры Кюри (рис. 70). Тем не менее, только ростом плотности ВЗГД нельзя объяснить наблюдаемое изменение электросопротивления. Вместе с тем, данные рентгеноструктурного анализа показывают, что выше температуры Кюри микроискажения кристаллической решетки растут в образцах Ni с увеличением температуры отжига. Очевидно, что эти микроискажения связаны с неоднородными упругими деформациями в зернах в результате явления магнитострикции, имеющего место при температуре Кюри. Рост микроискажений и плотности внесенных зернограничных дислокаций коррелирует с ростом электросопротивления.

3.6. Магнитные свойства наноматериалов

Вопросу исследования магнитных свойств, в частности намагниченности насыщения и температуры Кюри, в наноструктурных материалах посвящен ряд исследований. Эти характеристики магнитных материалов, в отличие от гистерезисных свойств, структурно нечувствительны и их изменение может отражать изменения самой кристаллической структуры твердых тел. Вместе с тем, имеющиеся литературные данные достаточно противоречивы. В частности, намагниченность насыщения в наноструктурном Ni, полученном ИПД кручением, уменьшается примерно на 4 %. В наноструктурном Ni, полученном методом газовой конденсации, эти изменения составляют 15,2 %. В то же время в Ni, полученном электроосаждением, изменения намагниченности насыщения с уменьшением размера зерен не было обнаружено.

Обнаруженные различия могут быть объяснены несколькими причинами. Во-первых, наноструктурные материалы были получены различными методами, а метод получения мог существенно повлиять на измеряемые характеристики, например за счет возможного введения в материал примесей или микропор. Во-вторых, полученные наноструктурные ферромагнетики могли значительно отличаться зеренной структурой, следовательно возможно изменение в механизме насыщения, например, благодаря суперпарамагнетизму. В-третьих, в ИПД материалах могут изменяться межатомные расстояния и проявляться признаки аморфного состояния, т. е. состояние кристаллической решетки претерпевает фундаментальные изменения.

Ниже приведены результаты исследования намагниченности насыщения и температуры Кюри в наноструктурном Ni, полученном ИПД консолидацией измельченного в шаровой мельнице порошка, где была сформирована наноструктура со средним размером зерен около 20 нм и сильными искажениями кристаллической решетки.

Кривые температурной зависимости намагниченности насыщения $\sigma_s(T)$ для одного и того же образца после дополнительных отжигов представлены на рис. 71. Видно, что каждый последующий цикл, состоящий из нагрева до различных температур, выдержки и охлаждения, приводит к изменениям в форме кривых. Следует отметить, что намагниченность насыщения образца в исходном состоянии после ИПД (кривая 1) на 30 % меньше, чем после отжига при 1073 К. Отжиг при 373 К приводит к незначительному росту намагниченности насыщения (кривая 2), в то время как в результате отжига при 473 К (кривая 3) на-

блюдается более заметное увеличение $\sigma_s(T)$. Наибольшее увеличение намагниченности наблюдается после отжига при 723 К (кривая 4). Отжиг при 873 К (кривая 5) приводит к заметному изменению намагниченности только в области промежуточных температур 400...550 К. Наконец, после отжига при 1073 К (кривая 6) поведение намагниченности подобно тому, что имеет место в случае крупнокристаллического или монокристаллического Ni.

После отжига образца происходят некоторые изменения в форме кривых $\sigma_s(T)$. В частности, на кривых для случаев исходного состояния и состояния после отжига при 373 К наблюдается небольшой изгиб, который свидетельствует о существовании еще одной магнитной фазы с меньшей температурой Кюри. Отжиг образца при более высокой температуре приводит к исчезновению этого изгиба, а кривые $\sigma_s(T)$ принимают обычную (нормальную) выпуклую форму.

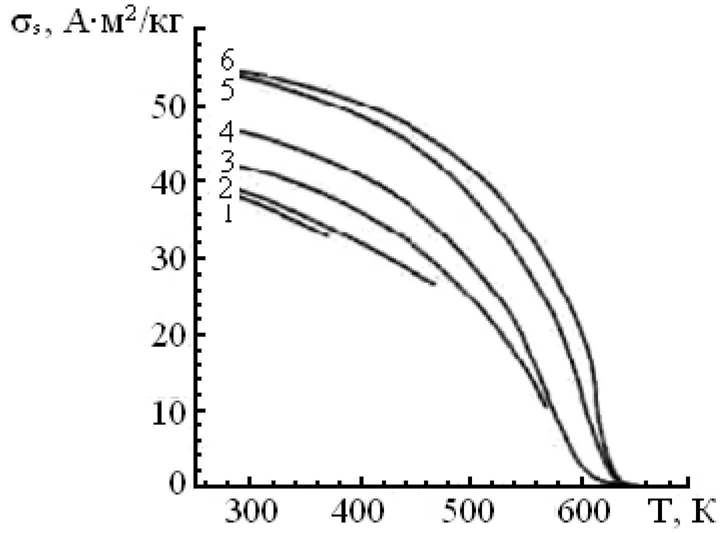


Рис. 71. Кривые температурной зависимости намагниченности насыщения $\sigma_s(T)$ для одного и того же образца Ni, подвергнутого последовательно ИПД (кривая 1), нагреву до температур: 373 К (кривая 2), 473 К (кривая 3), 723 К (кривая 4), 873 К(кривая 5) и 1073 К (кривая 6), выдержке и охлаждению

Характер формы кривых вблизи температуры Кюри представляется довольно интересным. Например, после отжига при 573 К температура Кюри T_C равна 607 К, что меньше стандартного значения T_c для чистого Ni на 24 К. После отжига при 723 К T_C растет до 625 К, а обычного значения 631 К достигает только после отжига при 873 К. Отжиг при 1073 К слегка увеличивает выпуклость кривой в области низких температур (вплоть до 530 К).

Чтобы выделить влияние процесса консолидации на изменение магнитных свойств наноструктурного Ni, исследовалась зависимость $\sigma_s(T)$ неконсолидированного измельченного в шаровой мельнице порошка для тех же самых условий отжига. Как видно из результата сравнения рис. 71 и 72, характер соответствующих кривых почти одинаков. Однако в случае несконсолидированного порошка максимальная разница между σ_s в исходном и отожженном состояниях составляет только 16 %. В случае сконсолидированного образца она составила 31 %. Температура Кюри несконсолидированного порошка после отжига при 573 К равна 618 К, что на 13 К меньше табличного значения для Ni. После отжига измельченного в шаровой мельнице порошка при 723 К температура Кюри увеличилась и стала равна 626 К, что почти совпадает со значением температуры Кюри для сконсолидированного образца.

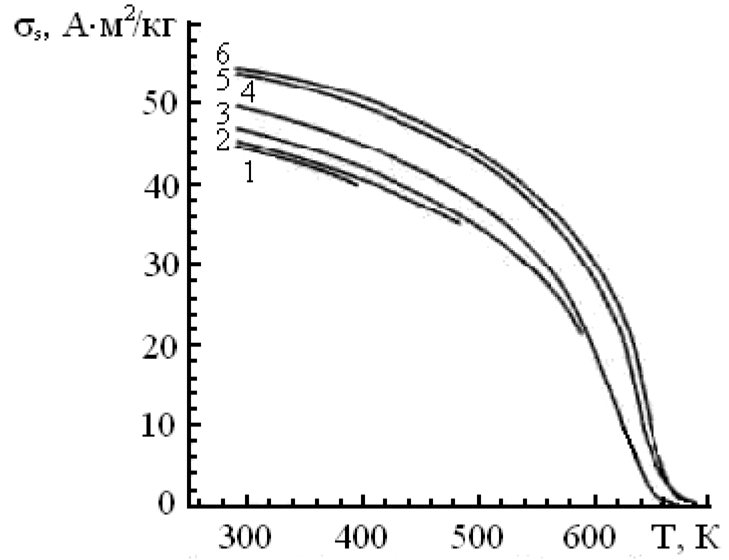


Рис. 72. Кривые температурной зависимости намагниченности насыщения $\sigma_s(T)$ для измельченного в шаровой мельнице несконсолидированного порошка Ni в исходном состоянии (кривая 1), после нагрева до температур: 373 К (кривая 2), 473 К (кривая 3), 723 К (кривая 4), 873 К (кривая 5) и 1073 К (кривая 6), выдержке и охлаждению

Таким образом, консолидация наноструктурного Ni приводит к дополнительному значительному уменьшению σ_s и T_c, по сравнению с измельченным в шаровой мельнице порошком, однако эта разница исчезает после высокотемпературного отжига при 723 К.

Проведенные структурные исследования показали, что Ni, как после измельчения в шаровой мельнице, так и после консолидации ИПД, обладает наноструктурой с размером зерен около 20 нм. Тем не менее, эти состояния обладают различными магнитными свойствами. Как

следует из анализа температурных зависимостей $\sigma_s(T)$ для этих образцов (рис. 71 и 72), отношение намагниченностей образцов после измельчения в шаровой мельнице и отожженного при 1073 K равно 0,83. В то же время в случае наноструктурного Ni после ИПД это отношение только 0,7. Температуры Кюри этих образцов уменьшились на 13 K и 24 K, соответственно. Таким образом, видно, что как намагниченность насыщения, так и температура Кюри этих образцов меньше, чем у хорошо отожженных образцов. Более того, в образце после ИПД эти изменения значительно больше. Все измерения выполнялись в аналогичных условиях. Таким образом, полученные результаты указывают на то, что обнаруженные значительные различия в магнитных характеристиках могут быть вызваны различиями в тонкой структуре, а также, возможно, в химическом составе образцов.

Как известно, в процессе шарового измельчения может иметь место некоторое загрязнение образцов примесями из атмосферы и материала шаров. Например, показано, что во время обработки на воздухе кислород играет роль примеси и его растворение приводит к увеличению параметра решетки. В рассматриваемом случае также имело место увеличение параметра решетки. Оно было максимальным в состоянии после измельчения в шаровой мельнице. Консолидация привела к уменьшению параметра решетки. После отжига при 473 K в течение 1 ч значение параметра решетки стало даже меньше, чем в исходном порошке. Поэтому изменения параметра в процессе обработки не коррелировали с изменениями магнитных характеристик. Отсюда следует, что возможное загрязнение образцов во время получения не является ответственным за наблюдаемые изменения в магнитных характеристиках.

Уменьшение σ_s и T_c нельзя связать только с размерным фактором, т. е. с малым размером зерен в структуре образцов. Как уже отмечалось ранее, размер зерен почти одинаков в состояниях после измельчения в шаровой мельнице и консолидации ИПД, однако их магнитные характеристики существенно отличаются. С другой стороны, для изучаемых образцов характерны значительные искажения кристаллической решетки, что удается наблюдать методом рентгеноструктурного анализа. Согласно оценкам, усредненное значение среднеквадратичных деформаций в образцах после шарового измельчения может достигать нескольких процентов. ИПД может приводить к еще более высоким значениям. В результате ситуация начинает напоминать ту, что имеет место вблизи ядра дислокации, а расположение атомов в теле зерен становится нестрого периодическим.

Такая непериодичность кристаллической решетки аналогично случаю аморфного состояния должна приводить к резкому уменьшению величин σ_s и T_c. Известно, что наличие широкого спектра межатомных расстояний в кристаллической решетке приводит к сильному изменению в ней энергии обменного взаимодействия. Это является результатом того, что эта энергия особенно чувствительна к структуре. В результате уменьшаются спонтанная намагниченность во всем объеме ферромагнитной фазы и значение температуры Кюри. В то же время отжиг образцов даже при низкой температуре (373 и 473 K) уменьшает искажения кристаллической решетки из-за возврата в структуре и приводит к частичному восстановлению магнитных свойств. При высоких температурах свойства восстанавливаются полностью благодаря началу рекристаллизации.

Следует отметить, что сохранение изменений в магнитных свойствах, вплоть до температуры 873 K, отражает более высокую термостабильность при повышенных температурах наноструктурного Ni, полученного ИПД компактированием порошков, по сравнению с образцами, полученными интенсивной деформацией из массивных заготовок. Это, очевидно, связано с некоторым загрязнением порошков в процессе шарового размола и последующей консолидации.

Подобный описанному эффект снижения T_c и σ_s наблюдается и для наноструктурного Ni, полученного ИПД кручением при комнатной температуре, где средний размер зерен составлял 0,2 мкм. Температуру Кюри определяли по максимуму температурной зависимости магнитной восприимчивости. В этой работе снижение величины T_c объяснено явлением суперпарамагнетизма в малых однодоменных зернах, размер которых меньше 0,06 мкм, что, однако, вызывает ряд критических замечаний. Во-первых, авторы не указывают измеренную долю таких зерен. Трудно ожидать, что она была значительной, так как структуру Ni после аналогичной обработки подробно исследовали, но там не наблюдали настолько малых зерен. Во-вторых, неоднозначно также измерение критического размера зерен для реализации суперпарамагнетизма. Например, полагая, что границы зерен являются достаточно хорошими магнитными изоляторами, и, следовательно, возможно рассматривать зерна изолированными друг от друга частицами, применимо известное соотношение:

$$V_0 K_a \sim \kappa T/2, \qquad (35)$$

где V_0 – критический объем частицы; K_a – константа магнитной анизотропии; κ – постоянная Больцмана.

Тогда максимальный размер зерна в Ni при явлении суперпарамагнетизма, составляет 7 нм для комнатной температуры и 10 нм для $T = T_{скк} = 358$ °C ($T_{скк}$ – температура Кюри крупнокристаллического образца). Эти размеры в несколько раз меньше минимального размера зерен в образце и более чем на порядок меньше среднего размера зерен при комнатной температуре. Более того, с помощью суперпарамагнетизма трудно объяснить и наблюдаемое расщепление мессбауэровского спектра наноструктурного Fe на два секстета.

В этой связи интересен анализ природы экспериментально наблюдаемого снижения температуры Кюри и намагниченности насыщения в наноструктурном ИПД Ni, базирующийся на модельных представлениях о двухфазном строении наноструктурных материалов.

Предполагается, что в Ni кристаллическая фаза (фаза 1) является ферромагнитной с температурой Кюри $T_c = 631$ K. В то же время зернограничная фаза (фаза 2) является парамагнитной (по крайней мере, в исследованной области температур от комнатной до $T = T_c$, точнее, может иметь температуру Кюри ниже комнатной. Это предположение можно объяснить тем, что специфический колебательный спектр зернограничных атомов приводит к увеличению их среднеквадратичных смещений. Последнее способствует их магнитному разупорядочению. Данное предложение подтверждается также мессбауэровскими исследованиями, обнаружившими в нанокристаллическом Fe наличие двух фаз. Температура Кюри у одной из них имеет традиционное для кристаллического Fe значение, а у другой – существенно меньшее значение.

Для такой двухфазной системы обнаруженное снижение намагниченности насыщения $\Delta\sigma_s$ выглядит также вполне естественным. Из экспериментально установленной величины $\Delta\sigma_s/\sigma_s \sim 0{,}1$ при комнатной температуре следует, что толщина зернограничной фазы при комнатной температуре составляет $\delta \sim 3$ нм, что согласуется с данными структурных исследований.

3.7. Диффузионные свойства

Интерес к исследованию диффузионных процессов и свойств наноструктурных материалов основывается на целом ряде причин как фундаментальных, так и прикладных. Действительно, в наноструктурных материалах значительную роль играют границы зерен, которые к тому же содержат высокую плотность ВЗГД и находятся в крайне неравновесном состоянии. В то же время известно, что коэффициент зер-

нограничной диффузии существенно превышает коэффициент объемной диффузии. Тем более он должен возрасти в случае неравновесных границ зерен в наноструктурных материалах, полученных методами ИПД. Далее повышенная диффузия несомненно должна оказывать влияние на протекание процессов возврата и рекристаллизации при нагреве метастабильных наноструктурных материалов. Кроме того, высокие значения коэффициента зернограничной диффузии должны влиять на ход деформационных процессов в объемных наноструктурных материалах.

Диффузионные процессы в наноструктурных материалах, полученных консолидацией ультрадисперсных порошков, были объектом ряда исследований. Полученные данные демонстрируют резкое ускорение диффузионных процессов в этих материалах, однако количественные оценки и интерпретация результатов весьма противоречивы. Предполагается, что это связано с сохранением некоторой остаточной пористости в образцах, а также нестабильностью их структуры в процессе диффузионных экспериментов.

В наноструктурных материалах, полученных методами ИПД, кинетика диффузионных процессов исследовалась в нескольких работах. В частности, были проведены исследования диффузии Cu в наноструктурном Ni, имеющем медное покрытие. При этом экспериментально определяли глубину проникновения Cu в Ni методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Сравнительные диффузионные эксперименты были проведены при температурах 423 и 523 K в течение 3 ч с использованием как наноструктурного, полученного РКУ-прессованием, так и крупнокристаллического Ni.

При указанных условиях атомы Cu не были обнаружены в крупнокристаллическом Ni даже на глубине $x = 2$ мкм. В то же время диффузионные потоки атомов Cu в наноструктурном Ni проникали на глубину более чем 25 и 35 мкм при 423 K и 573 K, соответственно (рис. 73). Приведенный расчет коэффициентов зернограничной диффузии Cu в наноструктурном Ni основывается на этих данных. При этом предполагалось, что объемная диффузия практически отсутствует. При 423 K миграция границ зерен в наноструктурном Ni не происходила. Это позволило использовать для расчета коэффициента диффузии уравнение, описывающее изменение концентрации примесей в границах зерен от времени:

$$C = C_0 \operatorname{erfc} x/2(D_{зг}t)^{-1/2}, \qquad (36)$$

где C_0 и C – концентрации Cu, соответственно, на поверхности образца и на глубине x; t – продолжительность диффузионного отжига.

При вычислении коэффициента диффузии в качестве x удобно выбрать значение, соответствующее достижению концентрации примеси $C = 0{,}1C_{ш}$, соответствующей разрешающей способности прибора. Значение C_0 можно получить экстраполяцией экспериментальной кривой $C(x)$ на значение $x = 0$. В этом случае коэффициент зернограничной диффузии $D_{зг} = 1 \cdot 10^{-14}$ м^2/с ($t = 3$ ч).

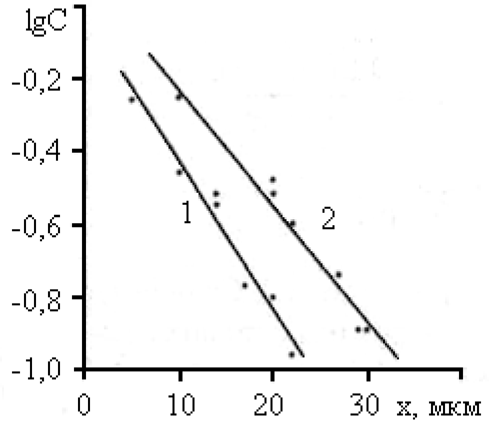


Рис. 73. Концентрационные профили проникновения Cu в наноструктурный Ni:
1 – T = 423 K; 2 – T = 573 K

Во время отжига при 573 K в наноструктурном Ni происходит рост зерен. Исходя из его кинетики, рассчитали скорость миграции границ зерен в Ni, которая оказалась равной $V \approx 7 \cdot 10^{-11}$ м^2/с. В этом случае коэффициент $D_{зг}$ можно вычислить с помощью уравнения

$$C = C_0 \exp(-x(V/D_{зг}\beta)^{-1/2}). \qquad (37)$$

Полагая, что диффузия осуществляется вдоль зернограничного коридора шириной $\beta = 10^{-8}$ м, было получено значение коэффициента зернограничной диффузии $D_{зг} = 1{,}4 \cdot 10^{-12}$ м^2/с.

Полученные экспериментальные результаты демонстрируют увеличение коэффициента зернограничной диффузии в наноструктурном Ni, по сравнению с крупнокристаллическим Ni. Эта разница составляет 4–6 порядков.

Повышенная диффузионная проницаемость границ зерен была обнаружена и в других наноструктурных ИПД материалах. Более того, было установлено сильное влияние предварительного отжига образцов на диффузионную проницаемость, и это влияние было обусловлено не только ростом зерен, но, прежде всего, изменением состояния границ зерен, связанным с их переходом в более равновесное состояние. Эти данные указывают на важность дальнейших исследований, направленных на развитие количественных моделей диффузии в наноструктурных материалах. Вместе с тем развитие этих работ должно опираться на развиваемые представления о неравновесных границах зерен.

3.8. Применение наноматериалов

Наноматериалы обладают уникальными свойствами и преимуществами, по сравнению с другими материалами, например крупнозернистыми или аморфными. Только наноматериалы могут сочетать высокие прочностные свойства и высокую пластичность. Наноматериалы имеют значительные потенциальные возможности для конструкционного назначения, применения в электронике, преобразования и хранения энергии, телекоммуникаций, информационных технологий, медицины, катализа и защиты окружающей среды.

Нанопорошки. Области использования нанопорошков можно классифицировать следующим образом:

1. Использование нанопорошков в диспергированном состоянии: пигменты для красок, различные виды наполнителей каучука и резины, магнитные порошки, носители биологически активных препаратов, катализаторы, присадки к смазочным маслам и др.
2. Использование нанопорошков в качестве исходного сырья для изготовления консолидированных объемных нанокристаллических материалов, как высокоплотных (твердые сплавы, керметы, стали, материалы для электрических контактов, инструментальная керамика), так и пористых консолидированных материалов (компактов) для изготовления фильтров, полированных материалов (в виде суспензий, полимерных материалов с наполнителем, например, в виде кругов).

Потребность в нанопорошках по отраслям: электроника и оптика – 41 %; обрабатывающая промышленность – 28 %; энергетика и экология – 8 %; медицина и косметическая промышленность – 7 %. Основные типы товарных нанопорошков: оксиды (78–80 %), металлы (15–17 %), смеси и другие (3–7 %). В табл. 15 приведены данные о потребности в нанопорошках.

Твердые сплавы и нанокерамика. Технология получения наноструктурных твердых сплавов включает синтез нанопорошков заданного фракционного и фазового состава, прессование и спекание. Всего в мире, исключая Китай, в 2000 г. было произведено около 30 тыс. т твердых сплавов, из них 12 тыс. т субмикронных твердых сплавов. Применение конструкционной деформируемой керамики обусловлено высокой температурой эксплуатации, твердостью, прочностью, сопротивлением ползучести, коррозионной стойкостью, устойчивостью к износу и эрозии, антифрикционными и фрикционными свойствами. Однако керамика имеет низкую трещиностойкость и пластичность. У нанокерамики обнаружена повышенная низкотемпературная пла-

стичность, которую можно использовать в промышленных процессах экструзии и прокатки керамик.

Разрабатывают керамические биологически совместимые и биологически активные материалы медицинского назначения для реконструкции дефектов костных тканей и изготовления имплантантов, несущих физиологические нагрузки.

Таблица 15

Потребность в нанопорошках (млн долл.)

Годы	2000	2002	2007	2012	2020
Потребность в металлических НП	30	45	150	500	3000
В том числе:					
в драгоценных металлах	22	28	75	200	900
в других металлах (Cu, Au, A1, Ta, W, Mo, Fe, Ni) и сплавах	8	17	75	300	2100
Потребность в оксидных НП	88	140	675	2100	11500
В том числе:					
в диоксиде кремния	59	73	225	525	1500
в оксиде (гидроксиде) алюминия	12	20	100	260	850
в оксиде титана	5	15	110	325	1000
в оксиде цинка	4	12	90	160	300
в оксиде железа	4	12	35	75	150
В оксидах других металлов (Ce, Li, Co, Mn, In, Sb, Sn, Ni, Sr, Ba, Zr, Cu, Bi, Mg и др.)	4	8	55	355	2900

Композиционные материалы. Металлополимеры – композиционные материалы, содержащие частицы металла в полимерной матрице, получают несколькими методами: термическим разложением металлосодержащих соединений в растворе-расплаве полимера, конденсацией паров металла на полимерную подложку, капсулированием наночастиц политетрафторэтиленом и электрохимическим осаждением металлических наночастиц в полимерах. Введение в полимерную матрицу металлических частиц, больших, чем расстояние между цепями, сшивками и кристаллическими блоками, приводит к нарушению структуры полимера и ухудшению свойств композита. С уменьшением размеров частиц металла и полимера меняются свойства как исходных композитов, так и композиционного материала. Изменение доли границ раздела позволяет менять свойства материала. Металлические наночастицы наполнителя приводят к реорганизации надмолекулярной структуры полимерной матрицы. Наноструктурные металлополимерные покрытия обладают повышенными трибологическими свойствами, высоким сопротивлением износу, пониженным коэффициентом трения, повышенной коррозионной стойкостью и повышенной биосовместимостью.

4. ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Нанесение пленок и покрытий позволяет получать беспористые материалы толщиной не более нескольких микрометров. Пленки как наноструктурные материалы универсальны по составу, а размер кристаллитов в них может меняться в широком интервале, включая аморфные состояния и многослойные структуры (сверхрешетки). Это обеспечивает большие возможности для применения пленок в инструментальной промышленности и электронной технике. Действительно, несмотря на малую толщину, покрытия существенно повышают механические свойства изделий.

4.1. Явления пространственно-временной самоорганизации на поверхности монокристаллов металлов

Рассмотрим простейшую, на первый взгляд, задачу. Предположим, что мы хотели бы вырастить высококачественную, однородную металлическую пленку, например пленку платины. Для этого следует взять плотно упакованную и пространственно-однородную грань монокристалла в качестве подложки и напылить на нее слой атомов из кнудсеновской ячейки в условиях глубокого вакуума. Атомы вылетают из ячейки, адсорбируются на однородной поверхности, мигрируют вдоль нее и образуют новый слой. Как только первый слой сформировался, на нем образуется следующий слой и т. д. Процесс определяется всего двумя внешними управляющими макропараметрами – температурой поверхности и потоком атомов к поверхности. Надо выбрать лишь температуру и скорость подачи атомов таким образом, чтобы за характерное время подачи нового атома атом, мигрирующий по поверхности, успел встроиться в растущий слой. Кажется, нет ничего проще, чем моделировать рост пленки в рамках моделей классической математической физики. Нужно описать лишь один процесс: поверхностную диффузию приходящих частиц. Для этого можно воспользоваться уравне-

нием диффузии с постоянным источником в двухмерной пространственной области, дополнить его соответствующим граничным условием, например однородным граничным условием второго рода, и провести расчеты. Очевидно, что при достаточно быстрой миграции, независимо от начальных условий, с достаточно высокой точностью получится пространственно однородное решение, монотонно возрастающее по времени. Однако такое моделирование вовсе не описывает процесс роста нового слоя и его пространственную структуру.

Эксперимент, выполненный с помощью сканирующего туннельного микроскопа с системой Pt/Pt (111), показывает (рис. 74), что адсорбированные атомы платины мигрируют по поверхности грани (111) монокристалла платины, не подчиняясь закону Фика.

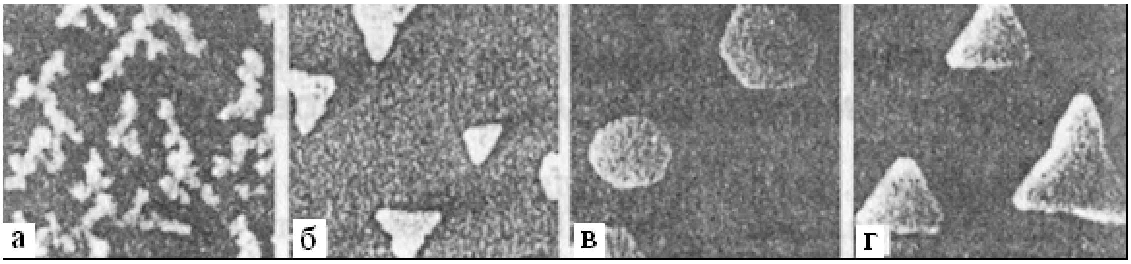


Рис. 74. Образование пленки Pt на плоскости (111) монокристалла Pt

Они образуют острова нового слоя с различной пространственной структурой в зависимости от значений температуры поверхности и скорости подачи атомов. Это могут быть рыхлые острова фрактальной структуры с фрактальной размерностью 1,78 (рис. 74, *а*), либо компактные острова в виде правильных треугольников (рис. 74, *б*, *г*) и шестиугольников (рис. 74, *в*), причем одинаково ориентированных относительно кристаллографических осей. Так, при температуре 400 K вершины треугольников смотрят «вниз» (рис. 74, *б*). При температуре 455 K растущие острова принимают форму правильных шестиугольников (рис. 74, *в*). При более высокой температуре снова образуется правильная треугольная форма островов, но на этот раз их вершины смотрят «вверх» (рис. 74, *г*). Форма и ориентация треугольных островов являются устойчивыми. Дальнейшая подача атомов приводит к режиму трехмерного роста, в результате которого растущий слой всегда не однороден и имеет пирамидальную трехмерную структуру.

Аналогичные явления возникают и в гетеросистемах, когда на поверхности одного металла выращивают пленку другого металла. Так, в случае выращивания пленки серебра на платине можно наблюдать ос-

трова фрактальной и дендритной структур, острова в виде трехлучевой звезды и другие явления пространственно-временной самоорганизации, сопровождающие неравномерный трехмерный рост тонкой пленки металла. В случае роста пленки кобальта на грани (0001) монокристалла рения образуются поверхностные сплавы с различной стехиометрией и, соответственно, пространственной структурой: CoRe (рис. 75, *а*), Co_2Re (рис. 75, *б*), Co_3 Re (рис. 75, *с*) и нетривиальной поверхностной структурой. На иллюстрациях, представленных на рис. 75, видно, что крупные круги (атомы рения) окружены различным числом маленьких кругов (атомы кобальта). Эти сплавы имеют интересные магнитные свойства.

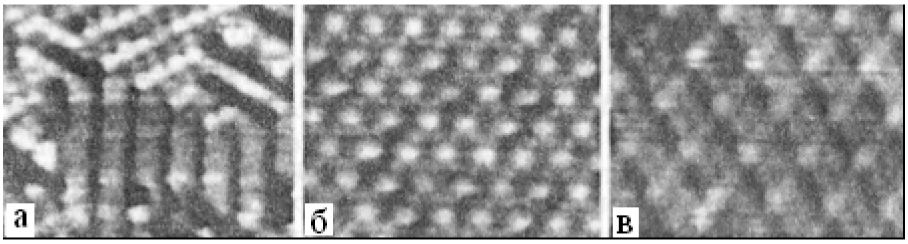


Рис. 75. Пленки Co на плоскости (0001) монокристалла Re:
a – CoRe; b – Co_2Re; c – Co_3Re

Нельзя не остановиться еще на одном парадоксальном явлении – аномально высокой подвижности больших компактных кластеров. Рассмотрен компактный кластер правильной формы, состоящий из числа атомов иридия $N = 1 + 3n(n - 1)$, $n = 2, 3, \ldots$, например, $N = 19$, на поверхности плотно упакованной грани (111) иридия. Казалось бы, подвижность кластера, содержащего два десятка атомов, как целого, должна быть на много порядков меньше подвижности одиночного атома, так как миграция атомов представляется случайным процессом. Однако в эксперименте установлено, что скорость миграции «правильных» кластеров сравнима со скоростью миграции одиночного атома. Это следствие коллективного движения атомов кластера требует детального теоретического описания и математического моделирования. Результаты такого анализа представляют значительный интерес при вычислении предэкспонент и эффективных энергий активации миграции для динамического метода Монте-Карло и для кинетических уравнений неидеального слоя. Зная реальные скорости миграции, можно правильно оценить время жизни нанометровых конструкций.

Перечисленные результаты лабораторного эксперимента демонстрируют необходимость развития классических моделей математиче-

ской физики. При исследовании нанообъектов там, где это требуется, следует отказаться от идеи непрерывной среды, лежащей в основе подавляющего большинства моделей математической физики. Моделирование по инерции, без учета результатов лабораторного эксперимента, приводит к абсолютно неверным результатам. Также очевидна потребность в новом современном курсе математической физики, учитывающем особенности нанообъектов. В этом курсе, в частности, следовало бы уделить внимание методам дискретной математики, перечислительной комбинаторики, теории групп. Более сложные примеры нетривиального динамического поведения открытых неидеальных систем дают модельные реакции гетерогенного катализа на определенных гранях монокристаллов благородных металлов (Pt(111), Pt(100), Pt(110), Pt(210), Pd(111), Pd(110)) при низких парциальных давлениях в газовой фазе. Это реакции окисления монооксида углерода (CO) кислородом (O_2), а также редукция монооксида азота (NO) водородом (H_2), аммиаком (NH_3) и монооксидом углерода. Перечисленные реакции играют существенную роль в экологической проблеме дожигания ядовитых выбросов (NO, CO и др.) двигателей внутреннего сгорания и тепловых электростанций. Обнаружены фазовые переходы типа *порядок–беспорядок*, сопровождающиеся образованием сверхструктур в монослое адсорбата, фазовые переходы типа расслоения на фазы, спонтанная и индуцированная адсорбатом реконструкция поверхности граней монокристаллов, коррозия катализатора. Процессы пространственно-временной самоорганизации, протекающие в нанометровой шкале размеров, тесно связаны с аналогичными явлениями, наблюдающимися с помощью эмиссионной фотоэлектронной микроскопии в микрометровом диапазоне. К таким явлениям относятся: микрометровые спиральные, стоячие и триггерные волны, двойная метастабильность, химическая турбулентность. На рис. 76 представлены результаты исследования пространственно-временной самоорганизации в реакции окисления монооксида углерода на грани монокристалла Pt(210) методом эмиссионной фотоэлектронной микроскопии.

В каждой рамке (380×380 мкм) показано пространственное распределение адсорбированных молекул CO (светлые области) и атомов кислорода (темные области) на поверхности катализатора для различных значений парциальных давлений CO и кислорода в газовой фазе при постоянной температуре поверхности. Отчетливо видны спиральные волны и автоволны фазового перехода типа расслоения на фазы, явления двойной метастабильности.

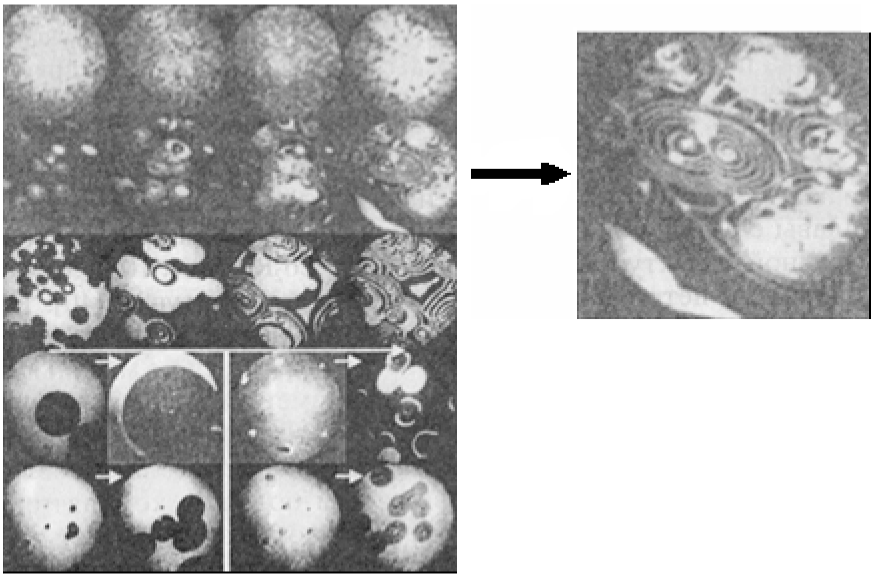


Рис. 76. Самоорганизация наноструктур на грани (210) Pt при окислении CO

4.2. Методы получения наноструктурных слоев

Анализ тенденций развития перспективных материалов и технологий показывает, что основные усилия исследователей в настоящее время сосредоточены на создании объектов с размерами, сравнимыми с длиной пробега электрона: двухмерные пленки, квантовые ямы, квантовые нити и точки, кластеры. Расчеты физиков показали, что именно в таких системах возможно получение уникальных свойств материалов за счет, например, эффектов размерного квантования, резкого повышения реакционной способности наночастиц вследствие их высокой удельной поверхности и др. В последние годы появились новые приемы (нанотехнологии), позволяющие синтезировать указанные структуры: молекулярно-лучевая эпитаксия, золь-гель-процессы, технология пленок Ленгмюра–Блоджетт, приемы химической сборки, атомно-слоевая эпитаксия и др.

Химия поверхности – это область исследований, связанная с изучением химического и фазового состава поверхности и ее влиянием на свойства твердых тел, с химическими реакциями на поверхности твердых тел.

Задача нанотехнологии, если сформулировать кратко, – это создание низкоразмерных систем – наноструктур. При этом имеются в виду как отдельные частицы с указанным диаметром, так и двухмерные (например, пленки) и одномерные (например, квантовые нити) структуры, закрепляемые на поверхности подложки. Особенность таких нано-

объектов, как уже обсуждалось выше, состоит в том, что они имеют очень высокую величину поверхности (например, частицы диоксида кремния – аэросила – практически непористые и размером несколько десятков нанометров, могут иметь удельную поверхность до 400 $м^2/г$). Как следствие, такие структуры проявляют высокую физико-химическую активность. Во-вторых, размеры наночастиц сравнимы с длиной свободного пробега электрона, что оказывает влияние не просто на изменение свойств, но на их скачкообразное изменение (эффект размерного квантования). Высокая реакционная способность наночастиц часто приводит к потере их индивидуальности. В некоторых случаях с целью стабилизации наночастиц используют поверхность матрицы (в том числе и поверхность пор), на которой их тем или иным способом закрепляют. Именно по этой причине значительное число современных нанотехнологий связано с химией поверхности и химическими приемами связывания низкоразмерных систем. Кроме того, бывает необходимо не только сохранить индивидуальные наночастицы, но и сформировать на их поверхности структуры, которые будут обеспечивать, например, повышение каталитических или адсорбционных свойств композиции, снижать температуру спекания при получении керамических материалов и т. д. Причем такие легирующие добавки на поверхности наночастиц должны иметь размеры значительно меньше матрицы. Следует отметить, что, говоря о нанотехнологии, целесообразно отнести к подобным процессам не только создание низкоразмерных объектов, но и получение более крупных структур (например, микроструктур), которые могут собираться из нанообъектов с соответствующей атомно-молекулярной точностью, как это происходит в золь-гель-процессах или при молекулярном наслаивании.

Важно отметить еще одно обстоятельство. В значительной степени чисто физические технологии достигли предела, с точки зрения свойств материалов, используемых в них, и оборудования. Поэтому получение принципиально новых характеристик материалов и изделий, особенно при создании искусственных структур, основанных на эффектах размерного квантования, часто невозможно в перспективе без применения прецизионных химических синтезов. Подтверждением сказанному являются такие химические процессы, как золь-гель, получение пленок Ленгмюра–Блоджетт, молекулярно-лучевая эпитаксия с использованием металлорганических соединений и метод молекулярного наслаивания, обеспечивающие получение низкоразмерных систем.

Из приведенных рассуждений вполне понятна взаимосвязь химии поверхности и нанотехнологии. Последнюю можно представить как совокупность химических и физико-химических способов и приемов создания на поверхности подложки структур, имеющих хотя бы в одном из трех направлений нанометровые размеры, а также получение микрообъектов путем их поатомной химической сборки с точностью фиксации и контроля на атомно-молекулярном уровне.

Таким образом, можно с достаточной степенью определенности сказать, что одним из наиболее перспективных синтетических подходов к созданию наноструктурированных материалов является использование химических свойств поверхности твердофазной матрицы, на которой не только формируется в результате осуществления химических превращений по заданной программе, но и стабилизируется требуемая низкоразмерная система.

Традиционно нанотехнологию связывают с созданием сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). Его использование позволяет не только визуализировать нанометровые структуры вследствие атомного разрешения, но и активно воздействовать на них с помощью иглы СТМ, осуществляя локальное модифицирование поверхности. Однако еще задолго до создания туннельного микроскопа (80-е годы XX в.) и появления терминов «наноэлектроника», «нанотехнология» были сформулированы, теоретически и экспериментально обоснованы принципы прецизионного синтеза, позволяющего формировать наноструктуры на поверхности твердофазной матрицы.

Одним из методов химической сборки, получившим наиболее широкое развитие и применение, является метод молекулярного наслаивания (МН). Суть его заключается в реализации в неравновесных условиях химических реакций на поверхности твердого тела между подводимыми извне реагентами и поверхностными функциональными группами (ФГ) подложки. Методом МН можно как синтезировать на поверхности твердофазной матрицы наноструктуры различного химического состава (монослои, в том числе многокомпонентные), так и осуществлять поатомную химическую сборку поверхностных нано- и микроструктур путем многократного чередования химических реакций по заданной программе. Так, синтез титан-оксидного слоя на поверхности диоксида кремния (белая сажа марки БС-30) осуществляется за счет многократного повторения реакций:

$$(\equiv Si{-}OH) + TiCl_4 \rightarrow (\equiv Si{-}O{-})_2TiCl_2 + 2HCl,$$

$$(\equiv Si{-}O{-})_2TiCl_2 + H_2O \rightarrow (\equiv Si{-}O{-})_2Ti(OH)_2 + 2HCl,$$

$$2(\equiv Si{-}O{-})_2Ti(OH)_2 + 2TiCl_4 \rightarrow \{(\equiv Si{-}O{-})_2[Ti({-}O{-})_{1,5}\}\ [TiCl_2]_2 + 4HCl.$$

При этом толщина образующегося оксидного слоя (0,2–2,0 нм) имеет линейную зависимость от числа циклов МН.

Наблюдается хорошее совпадение результатов расчета толщины слоя по данным РФЭС и из значений $S_{уд}$, также свидетельствующее о формировании в процессе МН на поверхности низкоразмерных оксидных структур. В табл. 16 представлены данные по химическому составу и толщине элементооксидных слоев, синтезированных на поверхности зернистого карбида кремния методом МН с использованием галогенидов и оксохлоридов различных элементов.

Таблица 16

Результаты количественного анализа поверхности зерен SiC с синтезированными элементооксидными слоями

Вид обработки, число циклов	Относительная концентрация элементов			Толщина, нм
	O/Si	C/Si	Э/Si	Э-О-слоя
$POCl_3$, 1	1,02	1,82	0,03	0,25
$POCl_3$, 4	1,92	2,35	0,09	0,90
BBr_3, 1	1,12	1,86	0,06	0,18
BBr_3, 4	1,89	2,09	0,20	0,75
$TiCl_4$, 1	0,93	1,93	0,04	0,15
$TiCl_4$, 4	1,09	2,57	0,08	0,33
$VOCl_3$, 1	0,86	1,72	0,03	0,22
$VOCl_3$, 4	1,08	2,35	0,17	0,51
$VOCl_3$, 10	1,16	2,64	0,22	0,63
CrO_2Cl_2, 1	1,02	1,65	0,09	0,25
CrO_2Cl_2, 4	1,64	2,10	0,49	0,54
CrO_2Cl_2, 10	2,78	2,78	0,93	0,83

Полученные результаты свидетельствуют о том, что толщина покрытий в зависимости от природы реагента и числа циклов МН составляет от 0,15 до 0,9 нм.

Появление в экспериментальной практике сканирующего туннельного микроскопа позволяет существенно расширить, с одной стороны, направления фундаментальных исследований низкоразмерных систем, а с другой – подойти к практической реализации химической нанотехнологии на принципах МН в сочетании с СТМ. Был проведены синтез методом МН ванадий-оксидных наноструктур на поверхности пирографита и их локальное модифицирование с помощью иглы СТМ.

Были получены стабильные структуры с линейными размерами до 20 нм на модифицированной поверхности под действием импульсов туннельного напряжения амплитудой 4–6 В и длительностью 0,1 мс (рис. 77). Анализ данных показывает, что в процессе МН на поверхности в результате осуществления по заданной программе химических реакций формируются моно- и нанослои, толщина которых определяется числом циклов МН. Причем с помощью иглы СТМ возможно воздействовать на синтезированные наноструктуры, создавая иные их модификации.

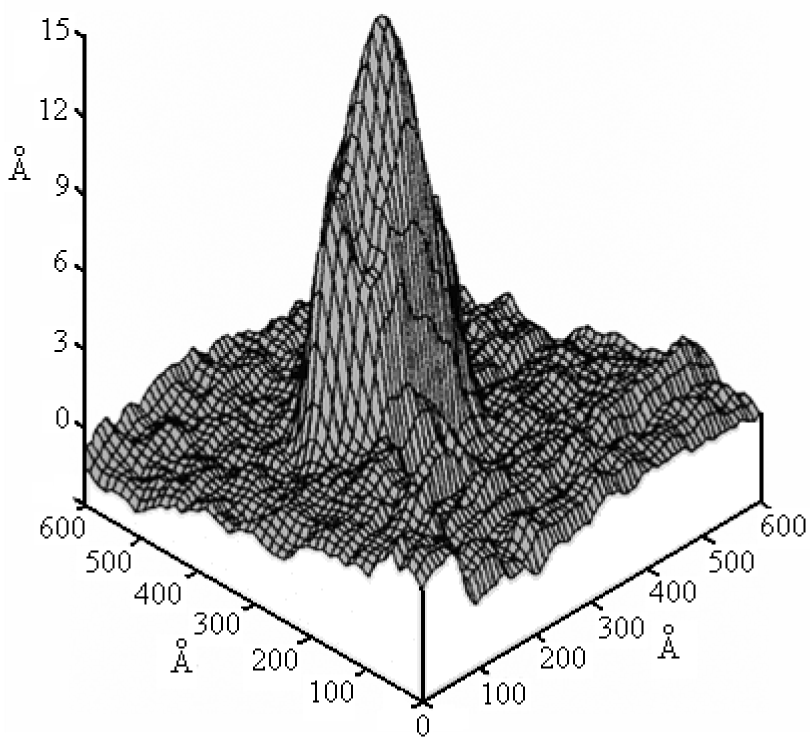


Рис. 77. СТМ-изображение низкоразмерной ванадий-оксидной структуры на поверхности пирографита

Таким образом, метод МН – это достаточно наглядный пример взаимосвязи химии поверхности и нанотехнологии. Рассмотрим некоторые перспективы химической нанотехнологии на принципах метода МН. Исследования свойств продуктов, полученных методом МН, позволили обнаружить полезные для практики эффекты (рис. 78, 79): размерно-структурные (рис. 78, *а–в*) – эффект монослоя, то есть резкое, скачкообразное изменение свойств матрицы после нанесения 1–4-го монослоев новых структурных единиц (рис. 78, *а*); эффект перекрывания подложки, когда образуется слой, физически экранирующий поверхность (рис. 78, *б*); эффект взаимного согласования структуры поверхности подложки и наращиваемого слоя (рис. 78, *в*); эффекты мно-

гокомпонентной системы (рис. 79, *а*, *б*), проявляющиеся при создании многозонных (рис. 79, *а*) и синергических (рис. 79, *б*) низкоразмерных систем.

Возможные области применения новой прецизионной технологии с учетом обнаруженных закономерностей и различных направлений развития твердофазного материаловедения представлены на рис. 80.

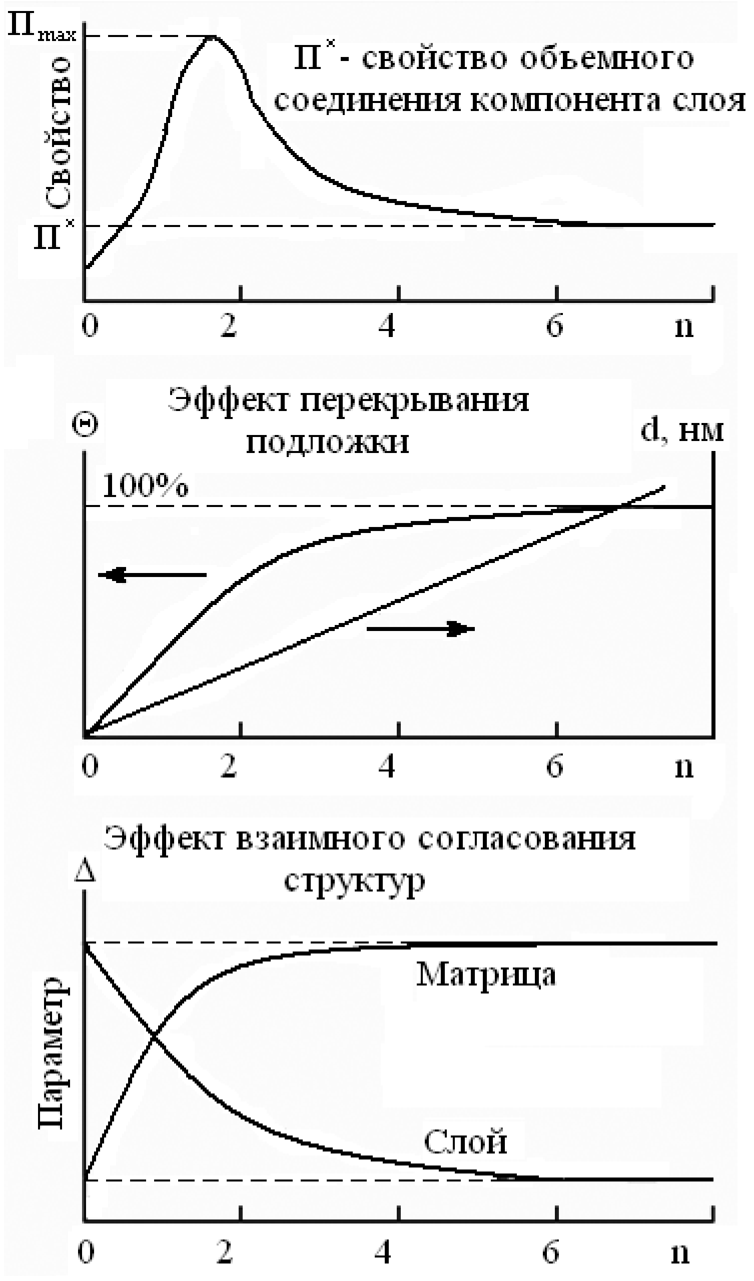


Рис. 78. Графическое изображение размерно-структурных эффектов в процессах МН:

n – число циклов МН (или количество монослоев); Θ – степень физического перекрывания поверхности наращиваемым слоем; d – толщина покрытия; Δ – структурный параметр

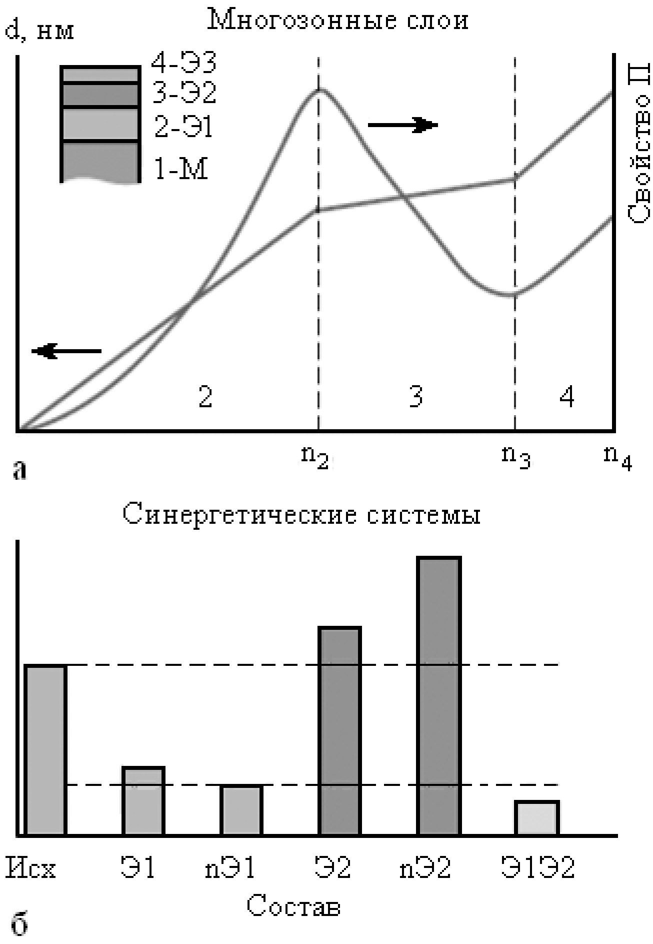


Рис. 79. Графическое изображение эффектов многокомпонентной низкоразмерной системы, полученной методом МН:
а) М – матрица; Э1, Э2, Э3 – элементы, входящие в состав слоя;
б) Э1Э2 – синергическая система; Э1, п Э1, Э2, п Э2 – моно- и полислои, содержащие соответствующие элементы

Можно выделить три основных способа реализации метода МН: во-первых, применение супертонких покрытий толщиной в несколько монослоев (для формирования поверхности сорбционно-каталитических, керамических, полимерных, металлических, композиционных, электронных и других материалов), когда необходимы введение и равномерное распределение очень малых количеств нанодобавок на поверхности, а также при синтезе двумерных и одномерных систем. Во-вторых, создание относительно толстых (десятки нанометров) покрытий, формирующихся с точностью до одного монослоя, что важно для оптимизации по составу и строению слоя при получении, например, керновых пигментов и наполнителей. В-третьих, использование многокомпонентных моно- и полислоев, когда необходимо создание поверхностных наноструктур с равномерно изменяющимися характеристиками

(например, оптическими) по толщине, или обладающих синергическими свойствами (например, нанесенные антипирены), или требующих сочетания различных функций (полифункциональные покрытия).

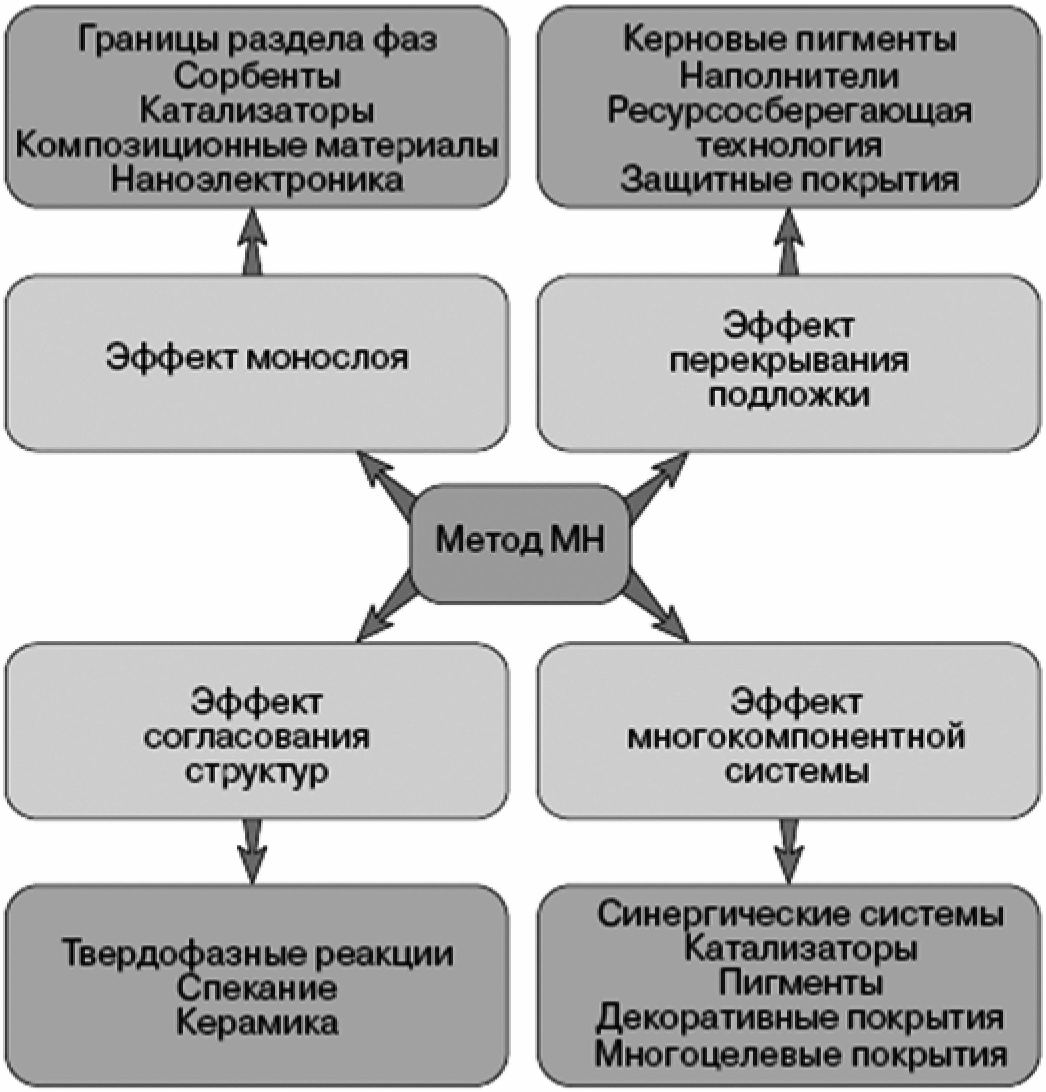


Рис. 80. Области применения метода молекулярного наслаивания

Одними из наиболее интересных и пока мало изученных являются эффекты многокомпонентной низкоразмерной системы. Поэтому рассмотрим несколько подробнее пример создания полифункциональных покрытий. Известно, что полые стеклянные микросферы (шарики диаметром около 130 мкм) используются в качестве наполнителей в составе эпоксидных композиций, эксплуатирующихся в различных климатических условиях и в воде на больших глубинах. Основные требования к таким материалам: сохранение прочности при воздействии давления воды на глубине до нескольких километров, низкая водопрони-

цаемость, что в значительной степени зависит от адгезии полимера к поверхности частиц наполнителя, стойкость полимерного композита при воздействии повышенных температур. Исходя из сформулированных требований были приготовлены модельные композиции на основе эпоксидной смолы (связующее) и стеклосфер (наполнитель) с трехкомпонентным титан(IV)-хром(VI)-фосфор(V)-содержащим оксидным покрытием, полученным методом МН.

Выбор указанных компонентов в поверхностном слое стеклосфер не случаен, а обусловлен задачей создания многофункционального покрытия, в котором оксидные добавки титана повышают прочность микросфер, добавки хрома увеличивают адгезионную активность поверхности частиц наполнителя к эпоксидному связующему, а присутствие фосфорсодержащих групп улучшает термоокислительную стойкость и снижает горючесть композиции. При этом учитывали не только химический состав многозонного покрытия, но также и его строение, а точнее, взаимное расположение оксидных монослоев титана, хрома и фосфора.

В табл. 17 представлены все теоретически возможные варианты взаимного расположения оксидных монослоев, получаемых в процессе МН.

Таблица 17

Данные по иллюстрации эффекта многокомпонентной системы

№ п/п	Элементы в составе покрытия и взаимное расположение элементооксидных монослоев	Параметр, на который влияет данный компонент покрытия			
		Cr(6+) – адгезия	Ti(4+) – прочность	P(5+) – термоокислительная стойкость	Примечания
1	Cr(6+)Ti(4+)P(5+)	0	0+	+	
2	Ti(4+)Cr(6+)P(5+)	0	+	+	
3	P(5+)Cr(6+)Ti(4+)	0	0	0+	
4	P(5+)Ti(4+)Cr(6+)	+	0	0+	
5	Cr(6+)P(5+)Ti(4+)	0	0+	+	
6	Ti(4+)P(5+)Cr(6+)	+	+	+	оптим.

Анализ состава и строения приведенных низкоразмерных композиций и знание механизма действия добавок позволили предположить, что оптимальным является покрытие *6* в табл. 17. Порядок написания элементов иллюстрирует нанотехнологии для получения и регулирования функциональных свойств твердофазных материалов различного целевого назначения: сорбенты, катализаторы, люминофоры, пигменты, композиты, разнообразные покрытия и т. д.

Создание наноструктурированной поверхности металлических материалов. Сплавы на основе железа, дисперсно-упрочненные тугоплавкими термодинамически стабильными карбидами, нитридами, оксидами ($Fe\text{-}Me_{(III,IV,V)}$ – C(N,O)) являются перспективными материалами для высокоплотной магнитной записи (магнитная электроника).

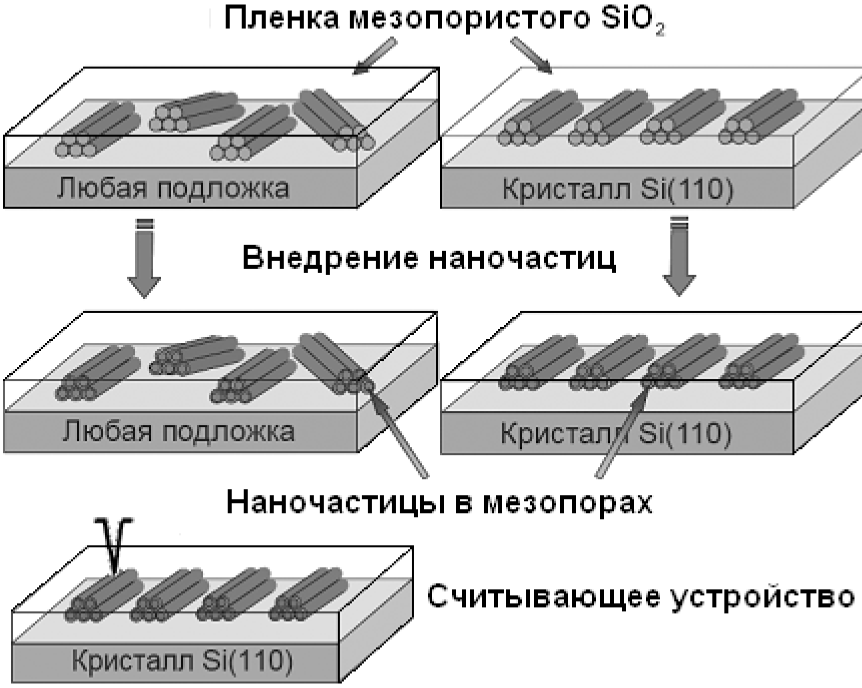


Рис. 81. Схема создания магнитных устройств для хранения информации

Пленки сплавов Fe-Zr-N, полученные реактивным магнетронным напылением, имеют высокую индукцию насыщения (вплоть до 1,8 Тл) и рекордно низкую коэрцитивную силу (4–6 А/м). Наноструктурные покрытия обладают значительно повышенными трибологическими свойствами, высоким сопротивлением износу, пониженным коэффициентом трения, повышенной коррозионной стойкостью. Улучшение свойств обусловлено повышенной дисперсностью структуры в сравнении с микроструктурой с микронным размером зерна. Кроме того, можно организовать экологически рациональный производственный процесс нанесения покрытий.

Разработаны физические, механические и химические способы обработки (наноструктурирования) поверхности металла с целью создания наноструктуры. Поверхностный наноструктурный слой улучшает трибологические свойства, уменьшает трение, изменяет химические свойства поверхности – повышает коррозионную стойкость и биосовместимость материалов.

5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Исследования сверхмелкозернистых материалов показали, что уменьшение размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины может приводить к значительному изменению свойств. Размерные эффекты появляются, когда средний размер кристаллических зёрен не превышает 100 нм, и наиболее отчётливо наблюдаются, когда размер зёрен менее 10 нм. Таким образом, размер частиц является одним из наиболее важных параметров, определяющих специфику свойств и область применения наноматериала.

В качестве первого шага можно принять условное деление веществ по абсолютному размеру зёрен. На таком уровне понимания материалы со средним размером зёрен (частиц) более 1мкм называют крупнокристаллическими. Поликристаллические материалы со средним размером зёрен от 100–150 до 40 нм называют обычно субмикрокристаллическими, а со средним размером зёрен менее 40 нм – нанокристаллическими. Это условное деление удобно, но не является полностью научно обоснованным.

Физически осмысленное определение наносостояния требует более глубокого понимания проблемы. С физической точки зрения, переход к наносостоянию связан с появлением размерных эффектов на свойствах. Пока нет размерных эффектов – нет и наносостояния. Действительно, если размеры твёрдого тела по одному, двум или трём направлениям соизмеримы или меньше, чем характерный корреляционный масштаб того или иного физического явления или физический параметр, используемый в теоретическом описании какого-либо свойства или процесса и имеющий размерность длины, то на соответствующих свойствах будут наблюдаться размерные эффекты. Размерность длины имеют такие физические параметры, как размер магнитных доменов в ферромагнетиках, длина свободного пробега электрона, дебройлевская длина волны, длина когерентности в сверхпроводниках, длина волны упругих колебаний, размер экситона в полупроводниках.

Таким образом, в самом широком смысле слова под размерными эффектами следует понимать комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие:

1) непосредственного изменения размера частиц;
2) возрастания вклада границ раздела в свойства системы при уменьшении размера частиц;
3) соизмеримости размера частиц с физическими параметрами, имеющими размерность длины.

Соответственно, вещество или материал можно назвать нанокристаллическим, когда размер частиц в нем совпадает или меньше каких-либо характерных физических параметров, имеющих размерность длины. Только в этом случае можно обнаружить реальную, а не надуманную разницу в свойствах, обусловленную размерными эффектами. Теперь, когда мы попытались понять, что такое наносостояние с физической точки зрения, нужно выяснить, как можно определить размер частиц в веществе. Заметим, что во многих случаях размер и форма частиц в большой мере определяются методом получения.

Электронная микроскопия. Наиболее известным методом определения размера малых частиц и объектов является микроскопический. Действительно, уже изобретение оптического микроскопа принесло массу открытий в кристаллографии, медицине, биологии и сделало микроскопию необычайно популярной и общеизвестной. Создание электронной микроскопии позволило изучать объекты, размеры которых существенно меньше 1 мкм, и привело к её широкому использованию в физике твёрдого тела, кристаллографии, химии твёрдого тела, материаловедении и минералогии. Первые электронные микроскопы появились в Англии и Германии в 30-е годы XX века. Э. Руска – один из их создателей – более чем через пятьдесят лет был удостоен Нобелевской премии по физике 1986 г. Вторую половину этой премии получили создатели сканирующего туннельного микроскопа Г. Бинниг и Х. Popep. Уже в конце 40-х годов XX века электронная микроскопия использовалась в материаловедческих исследованиях и, в частности, для изучения малых частиц. Методом электронной микроскопии определяли размер частиц золота диаметром 1,5–10 нм, полученных испарением и конденсацией. Способность различать отдельные ряды атомов в кристалле привела к появлению термина «просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения». В настоящее время с помощью электронной микроскопии высокого разрешения можно наблюдать расположение колонок атомов, изучать распределение атомов в

кристаллических и коллоидных частицах, изучать различные дефекты кристаллической структуры, видеть взаимное расположение молекул в биологических объектах, например, в спирали ДНК, т. е. исследовать структуру различных веществ и материалов. Электронная микроскопия позволяет прямо и непосредственно определить размеры наночастиц и нанокристаллитов и потому широко применяется как в исследовании наноматериалов, так и в нанотехнологиях современной электроники.

Под микроскопом при увеличении порошка карбида ванадия примерно в 100 раз видны лишь крупные (до 20 мкм) отдельные агломераты неправильной формы. Но при большем увеличении становится ясно, что эти частицы имеют сложную структуру и в действительности являются совокупностью большого числа очень малых частиц нанометрового размера. На микрофотографии (рис. 82), полученной при увеличении в 30 000 раз на растровом электронном микроскопе высокого разрешения DSM 982 Gemini, видно, что нанокристаллиты карбида ванадия имеют форму искривленных лепестков, которые срастаются между собой и образуют наноструктуру, напоминающую кораллы.

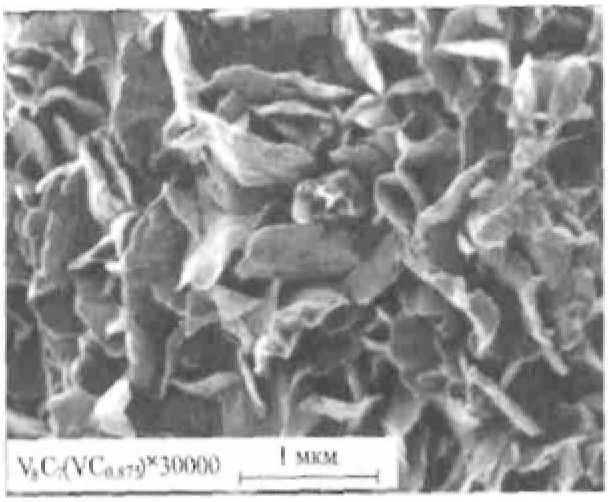


Рис. 82. Нанокристаллиты порошка упорядоченного карбида ванадия V_8C_7 ($VC_{0,875}$) при увеличении в 30 000 раз

На рис. 83 показана наночастица карбида титана, полученного механическим размолом в шаровой мельнице металлического титана и углерода, взятых в соотношении $Ti_{44}C_{56}$. Наночастицы имеют размер 12–18 нм. Наблюдаемое расстояние между атомными рядами, равное 0,25 нм, соответствует межплоскостному расстоянию (111) кубического карбида титана, близкого к стехиометрическому составу $TiC_{0,9-10}$.

Использование просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения предъявляет довольно жёсткие требования к подготовке образцов. В первую очередь, это относится к толщине фольги изучаемого материала. Для получения чёткого изображения структуры

на атомном уровне нужно, чтобы толщина фольги была того же порядка или меньше, чем размер зёрен. Близок к идеальному вариант, при котором толщина фольги не превышает 5 нм. Но если размер нанокристаллитов 1–2 нм и менее, то даже такая фольга слишком толста. Поэтому одно из направлений в развитии высокоразрешающей электронной микроскопии связано с разработкой новых методов приготовления тонких фольг.

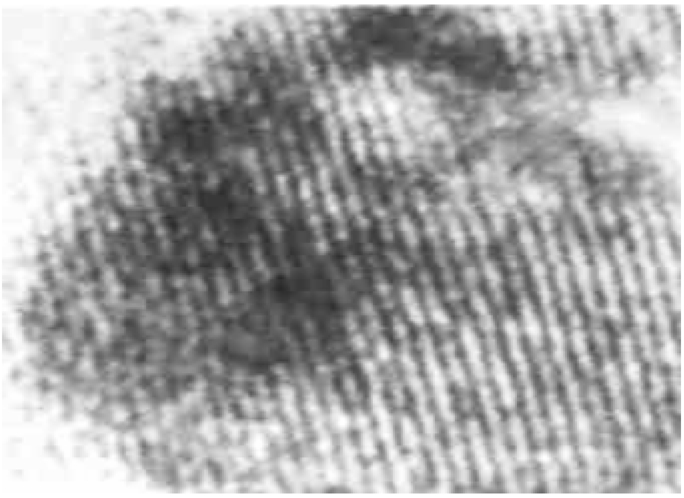


Рис. 83. Наночастица порошка карбида титана $Ti_{44}C_{56}$, синтезированного механическим размолом в шаровой мельнице. Изображение получено методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM)

Для изучения атомной и молекулярной структуры поверхности широко используется сканирующая зондовая микроскопия. Она имеет высокое разрешение, позволяет оценивать размеры наблюдаемых объектов, визуализировать отдельные атомы и молекулы, строить трёхмерные изображения. Её разновидностями являются сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ), которую называют также сканирующей силовой микроскопией (ССМ).

В сканирующем туннельном микроскопе роль отверстия играет тончайшее металлическое (как правило, вольфрамовое) острие или зонд, кончик которого может представлять собой всего один атом и иметь размер около 0,2 нм. Принцип работы туннельного микроскопа основан на прохождении электроном потенциального барьера, который образован разрывом электрической цепи – небольшим промежутком между зондирующим микроострием и поверхностью образца. Если между металлическим зондом и поверхностью изучаемого проводника

создать небольшую разность потенциалов (от нескольких тысячных долей до нескольких вольт) и приблизить зонд к поверхности, то при некотором расстоянии между ними появится слабый туннельный ток. Величина туннельного тока очень чувствительна к ширине зазора: обычно она уменьшается 10 раз при увеличении зазора на 0,1 нм. Устойчивые изображения поверхностей можно получить при значении туннельного тока 10^{-9} А. При этом расстояние от зонда до поверхности составляет доли нанометра. Для получения изображения поверхности металлический зонд перемещают над поверхностью образца, поддерживая постоянное значение туннельного тока. Траектория движения зонда совпадает с профилем поверхности, зонд огибает возвышенности и отслеживает углубления.

Если в туннельном микроскопе основным измеряемым параметром является туннельный ток между зондом и образцом, то в атомно-силовом микроскопе контролируется сила взаимодействия между микроострием и поверхностью образца.

6. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОУСТРОЙСТВА НА ИХ ОСНОВЕ

Можно выделить следующие основные категории наноматериалов, перспективных для промышленного применения в ближайшем будущем: углеродные наноматериалы, нанокомпозиты, металлы и сплавы, нанокерамика, нанополимеры, биологические наноматериалы и наностекла.

Порошковые наноматериалы. Наиболее продвинутыми продуктами на рынке нанотехнологий и наноматериалов к настоящему времени можно считать порошковые наноматериалы и нанотехнологии. Известно более 30 методов получения нанопорошков. Разрабатываются методы получения композиционных и объемных наноматериалов, а также наноструктурирования поверхности металлов и сплавов. Наноматериалы обладают уникальными свойствами и преимуществами по сравнению с другими материалами, например крупнозернистыми или аморфными. Только наноматериалы могут сочетать высокие прочностные свойства и высокую пластичность. Наноматериалы имеют значительные потенциальные возможности для конструкционного назначения, применения в электронике, преобразования и хранения энергии, телекоммуникаций, информационных технологий, медицины, катализа и защиты окружающей среды. Наноматериалы уже используются в виде порошков, покрытий и объемных материалов (например, металлические нанопорошки в качестве антибактерицидных добавок, композиционные материалы с твердосплавным связующим компонентом). Перспективы применения металлических наноматериалов будут только увеличиваться, появятся новые технологии и области применения металлических наноматериалов. Для организации промышленного производства необходимо перейти от лабораторных технологий к опытно-промышленной и промышленной технологиям. Выделим следующие основные направления развития наноматериалов.

Здравоохранение. Применение металлических наночастиц, например серебра (бактерицидные свойства) и других благородных металлов,

в здравоохранении. Наибольший рост числа патентов наблюдается для порошков благородных металлов. Порошки суспендированы (взвешены) в жидкости или в других материалах. Поэтому наиболее важен высокий вклад поверхности частиц в свойства или функции материала, в который они внедрены. Это приводит к высокой активности материала, который может быть использован как катализатор или источник ионов для антибактериальных свойств и т. д. Перспективны нанопорошки золота с размерами частиц 25 нм, полученные осаждением из растворов хлорида золота. Они являются эффективными переносчиками лекарств через здоровые ткани к злокачественным опухолям. Клинические испытания показали хорошие результаты при лечении трех видов раковых заболеваний человека.

Автомобильная промышленность. Металлические НП используются в качестве антифрикционных и плакирующих присадок к смазочным маслам. Например, введение в моторное масло никелевого НП улучшает его противоизносные свойства на 13–27 %. Металлические НП используют в качестве катализаторов дожига газовых выбросов. Нанопорошки Zn, Ni, Fe и Pt, полученные методом электрического взрыва проводников, используют в качестве добавок к штатным катализаторам синтеза моторных топлив из попутных нефтяных газов и смазочных масел. Применение нанопорошков в качестве добавок к грубодисперсным порошкам улучшает их формуемость и приводит к повышению прочности прессовок.

Электроника. Нанопорошки никеля и меди применяются для изготовления прокладок при сваривании трудносоединяемых материалов. Медные и никелевые нанопорошки заменяют более крупные и дорогостоящие палладиевые и серебряные при изготовлении многослойных конденсаторов. Порошки сплавов Fe-Ni используют для материалов радиоэлектроники и высокочастотной техники. Металлические НП негальванически наносят как токопроводящие покрытия элементов радиосхем. Нанопорошки Fe, Ni и Co, обладающие особенными свойствами взаимодействия с газами, перспективны в качестве компонентов газопоглощающих материалов, поскольку реакции материалов, содержащих НП, протекают в более мягких условиях, чем с компактными металлами.

Энергетика. Магний и его сплавы используются как материалы для хранения водорода. Многообещающие свойства обусловлены высокой скоростью диффузии водорода и увеличением предела растворимости водорода в наноструктурных материалах.

По данным Центра аналитических исследований Лос-Аламосской национальной лаборатории, объемные наноматериалы могут найти применение практически в любом секторе народного хозяйства, где решающую роль играют высокие механические (сверхпрочность, ударная вязкость, усталостная выносливость) и функциональные (магнитные, сверхупругие, эффект памяти формы) свойства. Согласно прогнозам, особого внимания заслуживают перспективы применения наноструктурных материалов в медицине и технике, конструировании авиационных двигателей нового поколения или в высокоскоростной сверхпластичной формовке сложных деталей для новых автомобилей и самолетов.

Наноматериалы на основе титана. Титан и титановые сплавы являются одними из наиболее распространенных конструкционных материалов, используемых в аэрокосмической промышленности, машиностроении, химической индустрии и медицине, поэтому повышение механических свойств титановых материалов является актуальной задачей современного металловедения. Например, медицинское сообщество в области травматологии и стоматологии проявляет большой интерес к этим материалам для имплантатов из-за их высоких физических, химических и механических свойств. Это связано с тем, что, во-первых, титан и его сплавы имеют высокую коррозионную стойкость во многих средах. Во-вторых, титановые сплавы обладают исключительной биосовместимостью с человеческими тканями и не провоцируют аллергических реакций, воспалений, как, например, нержавеющие стали или кобальтохромовые сплавы. В-третьих, титан и титановые сплавы имеют высокую прочность и низкий модуль упругости, которые наиболее предпочтительны для применения в ортопедии и травматологии. Однако разработки современных медицинских имплантатов предъявляют требования не только к дальнейшему увеличению прочности, но к повышению сопротивляемости материала имплантата высоким усталостным нагрузкам.

Несмотря на успешную демонстрацию физико-химических свойств в титане и его сплавах, за счет формирования в них наноструктурных состояний, получение объемных титановых заготовок с УМЗ-структурой в промышленных условиях со стабильно высокими свойствами представляет собой сложную самостоятельную проблему. Во-первых, до сих пор исследования проводились, в основном, на лабораторных установках и размеры образцов были ограничены геометрией оснастки. Более того, к промышленному технологическому процессу изготовления титановых полуфабрикатов предъявляется целый

ряд дополнительных требований, среди них максимальный коэффициент использования металла (КИМ), высокая производительность технологического процесса, его стабильность, низкая трудоемкость и себестоимость.

В связи с изложенным выше, разработка и исследование новых эффективных методов получения титановых полуфабрикатов с заданными регламентированными механическими свойствами включает в себя проектирование оборудования и оснастки, совершенствование режимов ИПД и термомеханической обработки (ТМО), изучение закономерностей формирования наноструктуры, выявление структурных факторов, ответственных за высокие механические свойства.

Также исследован метод получения полуфабрикатов из технически чистого титана *Grade* 2 и *Grade* 4, диаметром 6–8 мм и длиной до 1 м, с использованием комбинированных схем, включающих обработку ИПД, термических и термомеханических обработок кузнечной протяжкой, прокаткой, волочением. Универсальная технологическая схема позволяет получать наноструктурные титановые полуфабрикаты, прочность которых в 2,5 раза превышает прочность титана в исходном состоянии. Усталостная прочность таких титановых прутков достигала 450 МПа, по сравнению с 240 МПа в отожженном прутке.

Сохранение достаточной пластичности УМЗ титана после РКУ-прессования позволяет провести дополнительные формообразующие операции ТМО, которые способствуют дальнейшему измельчению зеренной структуры заготовки и формированию высокой плотности дислокаций. В итоге, в полуфабрикате из технически чистого титана длиной до 1 м обеспечивается формирование однородной УМЗ структуры с размером зерна для сплава *Grade* 2 около 70 нм, а для сплава *Grade* 4 – около 150 нм.

Такие длинномерные наноструктурные титановые прутки, полученные комбинированными методами обработки с использованием ИПД, являются, прежде всего полуфабрикатами для производства медицинских имплантатов. При этом эффективность разработки наноструктурных материалов для медицинского применения определяется не только механическими и усталостными свойствами самого материала, но и конструкцией имплантата, которая должна обеспечить максимальную прочность изделия при эксплуатации. Проведенные исследования по совершенствованию конструкции имплантатов из наноструктурных титановых полуфабрикатов позволили, например, в изделиях – «винтах» из наноструктурного титана *Grade* 2 – достичь «конструктив-

ного» предела выносливости (σ^{-1} = 591 МПа), превышающего предел выносливости крупнозернистого титанового сплава.

Однако внедрение в медицину нового материала предполагает не только его механическую и усталостную прочность, но и полную биологическую совместимость с организмом человека. В этой связи были начаты исследования и уже получены первые результаты о влиянии материала на биологическую совместимость с тканями организма, которые показали, что наноструктурные титановые образцы являются нетоксичными для тестируемых клеток.

Также была исследована возможность конструкционного применения наноструктурного титана для высокопрочных резьбовых крепежных изделий в автомобилестроении. На заготовки, полученные РКУ-прессованием, накатывалась резьба на специальной установке. Полученные резьбовые шпильки служили образцами для испытаний на малоцикловую усталость. Схема нагружения представляла собой знакопостоянное растяжение при пульсирующем цикле (σ^{-}_{max} = 450 МПа).

По результатам испытаний установлено, что формирование наноструктуры в матрице шпильки позволило существенно повысить циклическую долговечность резьбы в малоцикловой области (число циклов до разрушения для шпилек из исходного и наноструктурного титана составляло, соответственно, 4211 и 17504).

Таким образом, уже первые результаты механических, усталостных коррозионных и токсикологических испытаний показали перспективность коммерциализации наноструктурного титана для использования его в медицине и технике. Весьма актуальны также дальнейшие исследования, направленные на разработку промышленных методов получения наноструктурных титановых полуфабрикатов не только из технически чистого титана, но и из сплавов Ti-6A1-4V и Ti-6Al-7Nb, которые также широко востребованы в медицине и технике.

Наноструктурный чистый титан и наноструктурные титановые сплавы имеют уникальные преимущества для медицинского применения. Первый более биосовместим, тогда как последние имеют более высокую прочность, особенно усталостную. Наноструктурный чистый титан будет лучшим выбором для медицинских имплантатов в ситуациях, где биосовместимость является наиважнейшей, например нахождение в теле человека постоянно или очень долгое время. Чистый титан может уберечь от длительного накопления токсичных V и A1 в ткани, которая окружает имплантат. Однако высокая прочность наноструктурного Ti-6A1-4V является лучшим выбором для изготовления следующих медицинских изделий, например:

1) медицинские имплантаты и устройства, которые используются для фиксации сломанных костей и устанавливаются в теле человека в течение относительно короткого времени. Высокая прочность наноструктурного сплава Ti-6A1-4V позволит использовать более тонкие имплантаты с уменьшенным весом. Это уменьшит хирургическую травму здоровой кости и ткани, а также ускорит восстановление пациентов;
2) медицинские имплантаты, которые подвергаются высоким усталостным нагрузкам. В ситуациях, когда усталостное разрушение является значительной проблемой, предпочтительнее использование наноструктурного Ti-6A1-4V.

В заключение можно отметить, что перспективные механические и усталостные свойства наноструктурных титановых материалов вызывают большой интерес многих специалистов, в том числе и в области медицины. Поэтому разработка промышленных технологий получения таких наноструктурных полуфабрикатов с уникальными свойствами в настоящее время очень актуальна. Есть основания ожидать, что в ближайшие годы многие специалисты подключатся к этим разработкам.

Композиционные наноматериалы. *Твердые сплавы* (дисперсные композиты) на основе карбида вольфрама и кобальта используют для следующего применения:

- миниатюрные сверла для сверления печатных (схемных) плат;
- горно-обрабатывающий инструмент (бурильные молотки, перфораторы);
- режущий инструмент для обработки труднообрабатываемых материалов: металла (чугуна, сплавов Al-Si), пластика и дерева;
- штампы, пресс-формы, фильеры, плашки;
- износостойкие детали и покрытия (высокий уровень физико-механических свойств наноматериалов позволяет использовать их в качестве износостойких материалов для изготовления сопрягающихся деталей пар-трения).

Электроконтактные материалы. Электроконтакты из медных порошков с повышенной твердостью и износостойкостью без снижения электропроводности. Применение оксидов (Ag-ZnO) снижает стоимость изделий на 35–40 %.

Магнитные композиционные наноматериалы. Такого типа материалы, состоящие из магнитных металлических наночастиц с размерами 3–5 нм, стабилизированных ПАВ или полимерной матрицей, получают методами термодеструкции и восстановления металлсодержащих соединений в растворах, в объеме и на поверхности полимерных матриц.

Композиционный материал, состоящий из микрогранул политетрафторэтилена, на поверхности которых иммобилизованы наночастицы палладия (размером 5,5 нм), является активным катализатором реакции *Suzuki* и ряда других реакций с участием этого металла.

Создаются композиционные порошки для нанесения износостойких, антикоррозионных и защитных покрытий, абразивные и полирующие композиционные материалы с использованием нанопорошков.

Датчики влажности воздуха. Нанокомпозиты на основе NiO и $Ni(OH)_2$, полученные компактированием нанопорошков, синтезированных методом гидротермального синтеза, термическим разложением прекурсоров в растворе, чувствительны к влажности воздуха. Падение электросопротивления с ростом влажности обусловлено ионной проводимостью через адсорбированную воду.

Углеродные нанотрубки. Нанотрубки – это полые цилиндрические образования из гексагонов, имеющие, как правило, на конце сферическую крышку, включающую пентагоны (рис. 84). Такие трубки образуются при конденсации паров графита на плоской графитовой подложке. Диаметр трубок – 10–30 Å, а длина достигает сотен ангстрем. Трубки могут быть многослойными. Вершины реальных трубок, как правило, далеки от идеальных полусфер.

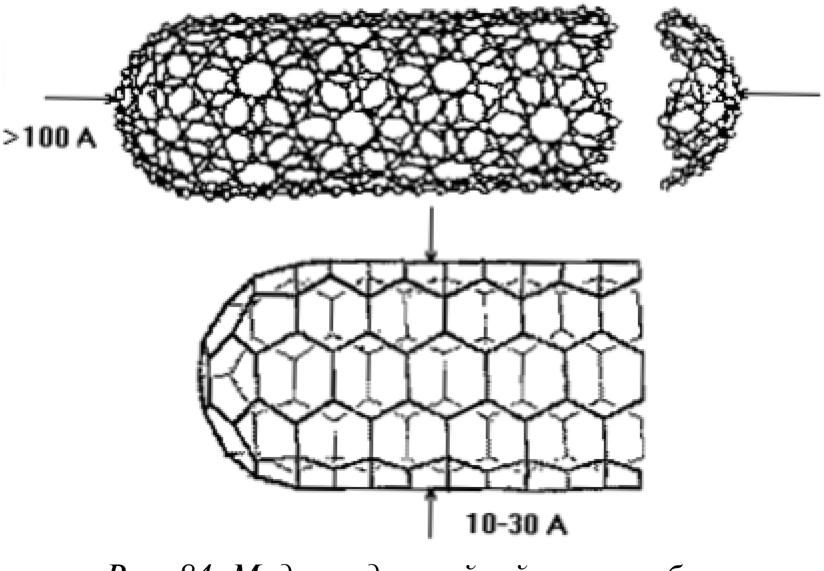


Рис. 84. Модель однослойной нанотрубки

Многослойные нанотрубки бывают типа «русской матрешки» и представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных нанотрубок. Другая разновидность – коаксиально вложенные друг в друга коаксиальные призмы. И третья разновидность –

это структура, напоминающая свиток. Для всех приведенных структур расстояние между соседними графитовыми слоями больше, чем в графите, и составляет 3,4 Å (3,5 Å – по другим данным). Радиус внутренней полости нанотрубки составляет 12–14 Å.

Реализация той или иной структуры нанотрубки определяется условиями ее синтеза. Наличие дефектов в нанотрубке приводит к тому, что ее слои становятся гофрированными. Другой тип дефектов связан с тем, что в поверхность трубки внедряется некоторое количество пятиугольников и семиугольников, что придает трубке выпуклые и вогнутые изгибы, соответственно. Трубки становятся изогнутыми и спиралевидными. Нанотрубки получаются из протяженных фрагментов графита.

Широкие перспективы использования нанотрубок открываются при капсулировании внутрь трубок сверхпроводящих кристаллов, например TaC. В этом случае типичная длина трубки составляет 200 нм, расстояние между слоями 3,48 Å, размеры капсулированных кристаллов TaC составляют 70 Å. Такие кристаллы хороши тем, что не подвержены окислению. Из углерода можно получить молекулы с гигантским числом атомов. Такая молекула, например $C = 1\ 000\ 000$, может представлять собой однослойную трубку с диаметром около нанометра и длиной в несколько десятков микрон. На поверхности трубки атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников. Концы трубки закрыты с помощью шести правильных пятиугольников.

Следует отметить роль числа сторон правильных многоугольников в формировании двухмерных поверхностей, состоящих из атомов углерода, в трехмерном пространстве. Правильные шестиугольники являются ячейкой в плоском графитовом листе, который можно свернуть в трубки различной хиральности. Правильные пятиугольники (семиугольники) являются локальными дефектами в графитовом листе, позволяющими получить его положительную (отрицательную) кривизну.

Таким образом, комбинации правильных пяти-, шести- и семиугольников позволяют получать разнообразные формы углеродных поверхностей в трехмерном пространстве (рис. 85). Геометрия этих наноконструкций определяет их уникальные физические и химические свойства и, следовательно, возможность существования принципиально новых материалов и технологий их производства.

Предсказание физико-химических свойств новых углеродных материалов осуществляется как с помощью квантовых моделей, так и расчетов в рамках молекулярной динамики. Наряду с однослойными труб-

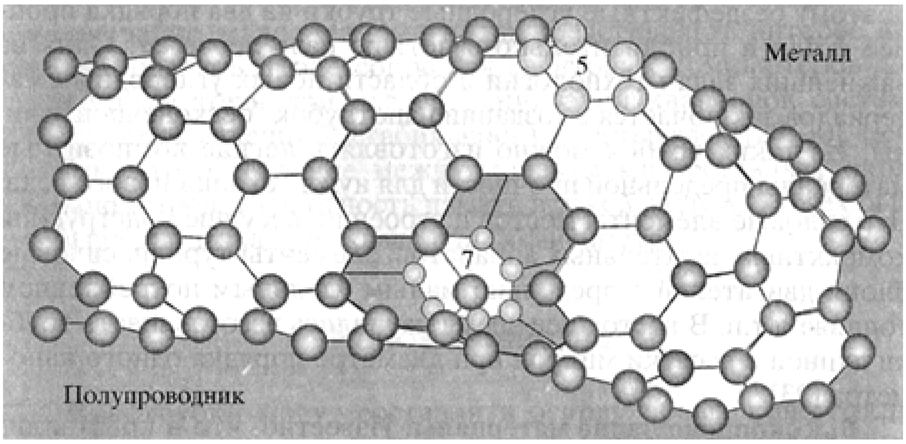


Рис. 85. Изогнутая трубка

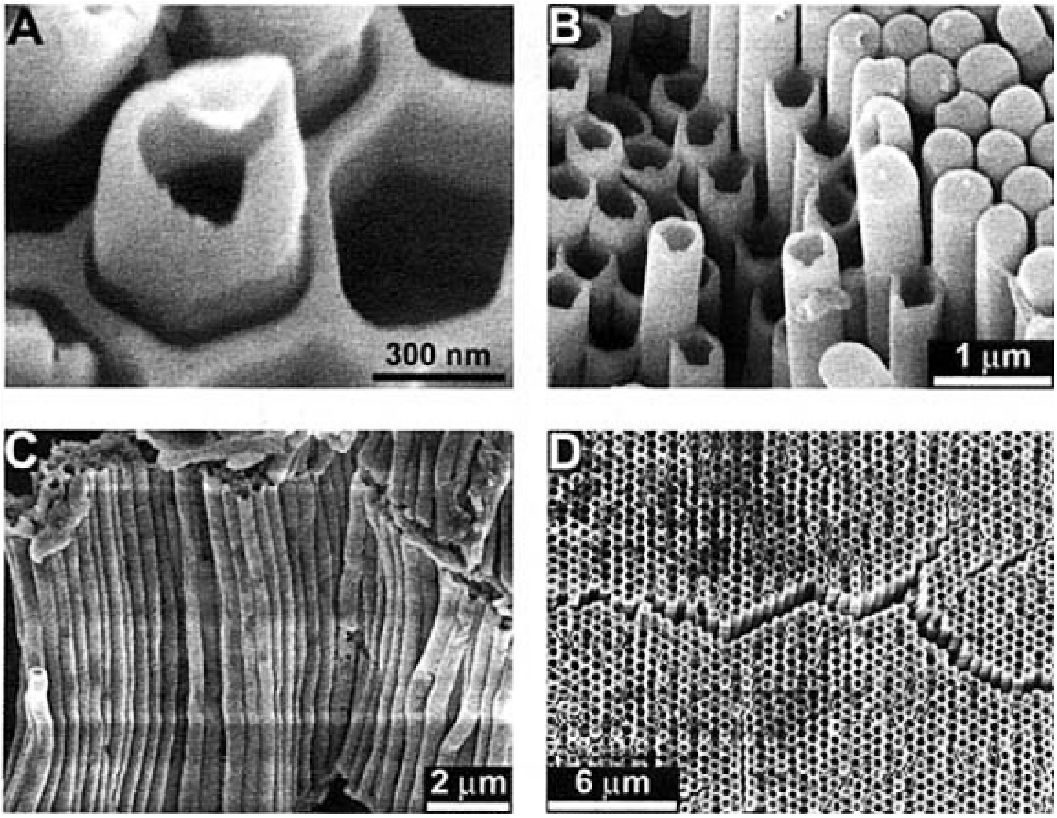


Рис. 86. Нанотрубки (нанореакторы)

ками имеется возможность создавать и многослойные трубки. Для производства нанотрубок используются специальные катализаторы. Углеродные нанотрубки обладают высокой механической прочностью и могут использоваться для создания высокопрочных композитов. Предполагается, что нанотрубки будут применяться для создания различных механических наноустройств (рис. 86) и как наноинденторы при измерении микротвёрдости. Углеродные нанотрубки, в зависимости от типа

геликоидального упорядочения атомов углерода в их стенках, имеют полупроводниковую или металлическую проводимость. Благодаря этому, их применяют как проводящие элементы в электронных нанотехнологиях. В атомно-силовых микроскопах углеродные нанотрубки используют вместо металлического зонда. Соединяя углеродные нанотрубки, можно получать множество структур с отличающимися свойствами.

Сверхпрочные материалы. Связи между атомами углерода в графитовом листе являются самыми сильными из известных, поэтому бездефектные углеродные трубки на два порядка прочнее стали и приблизительно в четыре раза легче ее. Одна из важнейших задач технологии в области новых углеродных материалов заключается в создании нанотрубок «бесконечной» длины. Из таких трубок можно изготовлять легкие композитные материалы предельной прочности для нужд техники нового века. Это силовые элементы мостов и строений, несущие конструкции компактных летательных аппаратов, элементы турбин, силовые блоки двигателей с предельно малым удельным потреблением топлива и т. п. В настоящее время научились изготавливать трубки длиной в десятки микрон при диаметре порядка одного нанометра.

Высокопроводящие материалы. Известно, что в кристаллическом графите проводимость вдоль плоскости слоя наиболее высокая среди известных материалов и, напротив, в направлении, перпендикулярном листу, мала. Поэтому ожидается, что электрические кабели, сделанные из нанотрубок, при комнатной температуре будут иметь электропроводность на два порядка выше, чем медные кабели. Дело за технологией, позволяющей производить трубки достаточной длины и в достаточном количестве.

Нанокластеры. К множеству нанообъектов относятся сверхмалые частицы, состоящие из десятков, сотен или тысяч атомов. Свойства кластеров кардинально отличаются от свойств макроскопических объемов материалов того же состава. Из нанокластеров, как из крупных строительных блоков, можно целенаправленно конструировать новые материалы с заранее заданными свойствами и использовать их в каталитических реакциях, для разделения газовых смесей и хранения газов. Большой интерес представляют магнитные кластеры, состоящие из атомов переходных металлов, лантаиноидов и актиноидов. Эти кластеры обладают собственным магнитным моментом, что позволяет управлять их свойствами с помощью внешнего магнитного поля. Примером является высокоспиновая металлоорганическая молекула $Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$. Эта изящная конструкция состоит из четырех ионов Mn^{4+} со спином 3/2, рас-

положенных в вершинах тетраэдра, восьми ионов Mn^{3+} со спином 2, окружающих этот тетраэдр. Взаимодействие между ионами марганца осуществляется ионами кислорода. Антиферромагнитные взаимодействия спинов ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} приводят к полному достаточно большому спину, равному 10. Ацетатные группы и молекулы воды отделяют кластеры Mn_{12} друг от друга в молекулярном кристалле. Взаимодействие кластеров в кристалле чрезвычайно мало. Наномагниты представляют интерес при проектировании процессоров для квантовых компьютеров. Кроме того, при исследовании этой квантовой системы обнаружены явления бистабильности и гистерезиса. Если учесть, что расстояние между молекулами составляет около 10 нанометров, то плотность памяти в такой системе может быть порядка 10 гигабайт на квадратный сантиметр.

Наноустройства. Нанотрубки могут составлять основу новых конструкций плоских акустических систем и плоских дисплеев, то есть привычных макроскопических приборов. Из наноматериалов могут быть созданы определенные наноустройства, например нанодвигатели, наноманипуляторы, молекулярные насосы, высокоплотная память и элементы механизмов нанороботов. Кратко остановимся на моделях некоторых наноустройств.

Молекулярные шестерни и насосы. Модели наноустройств предложены K.E. Drexler и R. Merkle из IMM (Institute for Molecular Manufacturing, Palo Alto). Валами шестеренок в коробке передач являются углеродные нанотрубки, а зубцами служат молекулы бензола. Характерные частоты вращения шестеренок составляют несколько десятков гигагерц. Устройства «работают» либо в глубоком вакууме, либо в инертной среде при комнатной температуре. Инертные газы используются для «охлаждения» устройства.

Алмазная память для компьютеров. Модель высокоплотной памяти разработана Ch. Bauschlicher и R. Merkle из NASA. Схема устройства проста и состоит из зонда и алмазной поверхности. Зонд представляет собой углеродную нанотрубку, заканчивающуюся полусферой C_{60}, к которой крепится молекула C_5H_5N. Алмазная поверхность покрывается монослоем атомов водорода. Некоторые атомы водорода замещаются атомами фтора. При сканировании зонда вдоль алмазной поверхности, покрытой монослоем адсорбата, молекула C_5H_5 N, согласно квантовым моделям, способна отличить адсорбированный атом фтора от адсорбированного атома водорода. Поскольку на одном квадратном сантиметре поверхности помещается около 1015 атомов, то плотность записи может достигать 100 терабайт на квадратный сантиметр.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Три группы технологий обеспечивают научно-технический прогресс первой половины XXI века – электроника и компьютерные технологии, биотехнологии и нанотехнологии. Ожидается, что развитие электроники и компьютерных технологий достигнет максимума в 2010–2015 гг., вклад биотехнологий, зародившихся в 1968–1973 гг., станет наибольшим в период 2025–2035 гг., а нанотехнологии станут основной движущей силой научно-технического развития в 2045–2055 гг.

Сущность нанотехнологии состоит в способности работать на атомном, молекулярном и супрамолекулярном (надмолекулярном) уровнях, в интервале размеров от 1 до 100 нм, для того, чтобы создавать, обрабатывать и использовать материалы, устройства и системы, обладающие новыми свойствами и функциональными возможностями благодаря малому размеру элементов их структуры. В некоторых случаях новые явления и свойства наблюдаются, когда размер оказывается меньше 1 нм или больше 100 нм.

Управление веществом в нанометровом масштабе означает управление фундаментальной структурой и функциями именно на том уровне, который определяет основополагающие свойства твёрдого тела. Нанотехнология подразумевает не только умение работать с нанометровыми объектами, но и создавать из них более крупные супрамолекулярные структуры. Изготовление наноустройств и наноматериалов методом сборки потребовало создания совершенно новой аппаратуры, которая появилась только в 80-х годах XX в. (сканирующие туннельные и атомно-силовые микроскопы, персональные компьютеры). Нанотехнология объединяет наноразмерные структуры и создает материалы и системы, которые можно использовать в большинстве отраслей промышленности, в здравоохранении и охране окружающей среды. В настоящее время развитие нанотехнологии, производство и применение наноматериалов еще не достигли максимума.

Анализируя состояние материаловедческих исследований, можно выделить четыре стадии «жизни» материалов: зарождение идеи, интен-

сивные исследования, рост и уменьшение производства. По-видимому, компактные нанокристаллические материалы находятся на стадии интенсивных исследований. Можно ожидать, что в ближайшие годы интенсивность изучения нанокристаллических материалов будет возрастать. Наиболее актуальными направлениями их исследования будут, по-видимому, следующие направления: детальное изучение микроструктуры; разделение эффектов, обусловленных размерами частиц и границами раздела; определение условий стабилизации наноструктуры, обеспечивающих сохранение достигнутых свойств при повышенных температурах; создание моделей нанокристаллического состояния, позволяющих дать его адекватное теоретическое описание.

Новые стабилизированные нанокристаллические материалы будут создаваться не на базе металлов, а на основе многокомпонентных систем. Соединения металлов с кислородом, азотом и углеродом, имеющие высокую температуру плавления и высокую термическую стабильность, станут основными компонентами нанокристаллических материалов будущего, поскольку позволят создать наноматериалы, стабильно работающие и не меняющие свои свойства в течение всего срока эксплуатации. Именно оксидам, нитридам и карбидам металлов суждено проявить свои высокие свойства в мире нанотехнологии.

Обширные исследования нанокристаллических материалов приведут к появлению новых наук – физики и химии нанокристаллического твёрдого тела, что позволит создать прочный мост между наноматериалами и нанотехнологиями.

В настоящее время становится возможным формировать наноструктуры, которые позволяют существенно (в несколько раз, а в ряде случаев на порядок и более) улучшить свойства материалов. Это, в свою очередь, позволяет создавать принципиально новые устройства, конструкции и приборы с такими эксплуатационными параметрами, которые недостижимы при использовании традиционных материалов.

Например, повышение конструкционной прочности и износостойкости материалов при сохранении достаточной пластичности позволит увеличить надежность и долговечность машин и конструкций, уменьшить расход металла на их изготовление, увеличить полезную грузоподъемность транспорта, увеличить скорость движения машин, уменьшить расход топлива и загрязнение окружающей среды.

Получение наноматериалов с повышенными в 2–3 раза демпфирующими свойствами имеет существенное значение при создании ряда новых изделий космической и медицинской техники.

Титановые наноматериалы и никелид титана – весьма перспективны для применения в медицине вследствие их полной биосовместимости с живой тканью человеческого организма.

По прогнозам экспертов, в ближайшее время предполагается разработать конструкционные и специальные функциональные наноматериалы с уровнем прочностных и других физико-химических свойств, в 2–3 раза превышающих уровень лучших отечественных и зарубежных аналогов, применительно к требованиям авиакосмической, электротехнической, электронной, химической и инструментальной промышленности, вычислительной, сенсорной и медицинской техники, систем экологической безопасности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater. – 2000. – V. 48. – P. 11–29.
2. Gleiter H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives // Nanostr. mater. – 1995. – V. 6. – P. 3–14.
3. Siegel R.W. Nanostructured materials – mind over matter // Nanostr. mater. – 1994. – V. 4. – P. 121–138.
4. Андриевский Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 12. – С. 1163–1175.
5. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы: учебное пособие для вузов. – М.: Изд. центр «Академия», 2005. – 292 с.
6. Бербенцев В.Д., Алымов М.И., Бедов С.С. Консолидация нанопорошков методом газовой экструзии // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 7–8. – С. 116–120.
7. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
8. Васильева Е.С., Насибулин А.Г., Толочко О.В., Kauppinen Esko I. Синтез наночастиц методом парофазного разложения пентакарбонила железа в атмосфере монооксида углерода //Физико-химическая кинетика в газовой динамике: электронный журнал Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – www.chemphys.edu.ru/pdf/2006-09-28-002.pdf
9. Ген М.Я., Миллер А.В. Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1983. – № 2. – С. 150–154.
10. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Т.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. – 2005. – Т. 64. – № 6. – С. 539–574.
11. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. – М.: ЭЛИЗ, 2007. – 148 с.

12. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 178 с.
13. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
14. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 1. – С. 133–139.
15. Калита В.И., Комлев Д.И. К вопросу формирования металлов в аморфном состоянии // Металлы. – 2003. – № 6. – С. 30–37.
16. Ковальчук М.В. Нанотехнологии – фундамент новой наукоемкой экономики XXI века // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 1–2. – С. 6–11.
17. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы. – М.: Наука, 1999. – 80 с.
18. Котов Ю.А., Иванов В.В. Порошковые нанотехнологии для создания функциональных материалов и устройств электрохимической энергетики // Вестник Российской академии наук. – 2008. – Т. 78. – № 9. – С. 777–791.
19. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Наноматериалы конструкционного назначения // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1. – № 1–2. – С. 71–81.
20. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. – М.: ЭЛИЗ, 2007. – 148 с.
21. Лякишев Н.П., Калин Б.А., Алымов М.И. Физическое материаловедение. Модуль 3. Аморфные и нанокристаллические сплавы. Стабилизация структурно-фазового состояния. – М.: МИФИ, 2006. – 244 с.
22. Малыгин А.А. Химия поверхности и нанотехнология: взаимосвязь и перспективы // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8. – № 1. – С. 32–37.
23. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Петинов В.Н., Петрунин В.Ф. Структура и свойства малых металлических частиц // УФН. – 1981. – Т. 133. – № 4. – С. 653–692.
24. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных металлических средах. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
25. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.

26. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. Мировые достижения за 2005 г.: сборник / под ред. П.П. Мальцева. – М., 2006. – 152 с.
27. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / под ред. М.К. Роко и др.; пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
28. Новые материалы / под ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2002. – 736 с.
29. Пуле Ч., Оуэне Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2005. – 334 с.
30. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 5. – С. 474–500.
31. Рит М. Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета. – М.; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005.
32. Сабуров В.П., Черепанов А.Н., Жуков М.Ф. и др. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. – Новосибирск: Наука, 1995. – 344 с.
33. Степанов Ю.Н. Закономерности объединения наночастиц при их флуктуационном плавлении на начальной стадии спекания // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 1–2. – С. 133–135.
34. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – № 1–2. – С. 27–39.
35. Третьяков Ю.Д. Проблема развития нанотехнологий в России и за рубежом // Вестник Российской академии наук. – 2007. – Т. 77. – № 1. – С. 3–10.
36. Фейман Р.Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46. – № 5. – С. 4–6.
37. Фришберг И.В., Кватер Л.И., Кузьмин Б.П., Грибовский С.В. Газофазный метод получения порошков. – М.: Наука, 1978. – 224 с.
38. Шевченко В.Я. О терминологии: наночастицы, наносистемы, нанокомпозиты, нанотехнологии // Микросистемная техника. – 2004. – № 9. – С. 2–4.

Учебное издание

МАТРЕНИН Сергей Вениаминович
ОВЕЧКИН Борис Борисович

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В МАШИНОСТРОЕНИИ

Учебное пособие

Научный редактор
доктор технических наук, профессор С.В. Панин

Выпускающий редактор *Т.С. Савенкова*
Редактор *М.В. Пересторонина*
Компьютерная верстка *О.Ю. Аршинова*
Дизайн обложки *А.И. Сидоренко*

Подписано к печати 03.12.2010. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 10,82. Уч.-изд. л. 9,78.
Заказ 2121-10. Тираж 100 экз.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. Тел./факс: 8(3822) 56-35-35, www.tpu.ru